

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 08034811  
PUBLICATION DATE : 06-02-96

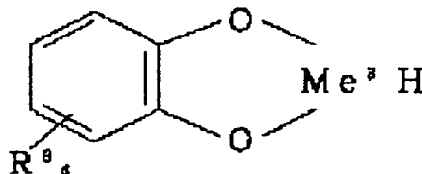
APPLICATION DATE : 09-09-94  
APPLICATION NUMBER : 06251147

APPLICANT : NIPPON OIL CO LTD;

INVENTOR : MATSUURA KAZUO;

INT.CL. : C08F 4/642 C08F 10/00

TITLE : OLEFIN POLYMERIZATION CATALYST



ABSTRACT : PURPOSE: To obtain an olefin polymerization catalyst which can provide a copolymer having a high molecular weight, a narrow compositional distribution and being easily amenable to the control of a molecular weight and its distribution in a high catalytic efficiency by using a specified compound.

CONSTITUTION: This olefin polymerization catalyst is obtained by bringing a compound selected from among a compound represented by the formula;

$\text{Me}^1\text{R}^1_p(\text{OR}^2)_q\text{X}^{1-4-p-q}$  (wherein

$\text{R}^1$  and  $\text{R}^2$  are each a 1-24 C hydrocarbon group; X is a halogen;

Me is Zr, Ti or Hf;  $0 \leq p \leq 4$ ; and  $0 \leq p+q \leq 4$ ), a compound represented by the formula:

$\text{Me}^3\text{H}_a\text{R}^5_{3-a}$ , a compound represented by the formula:

$\text{Me}^4[\text{Me}^3\text{H}_b\text{R}^6_c(\text{OR}^7)_{4-b-c}]_y$ , and a

compound represented by the formula (wherein  $\text{R}^3$  to  $\text{R}^8$  are each

a 1-24 C hydrocarbon group;  $\text{Me}^2$  and  $\text{Me}^4$  are each a group 1, 2,

12 or 13 element;  $\text{Me}^3$  is a group 13 element; z is the valence of

$\text{Me}^2$ ; y is the valence of  $\text{Me}^4$ ;  $0 \leq m \leq z$ ;  $0 \leq n \leq z$ ; is the valence of

$\text{Me}^2$ ; y is the valence of  $\text{Me}^4$ ;  $0 \leq m \leq z$ ;  $0 \leq n \leq z$ ;  $0 \leq m+n \leq z$ ;

$0 \leq a \leq 3$ ;  $1 \leq b \leq 4$ ;  $0 \leq c \leq 3$ ;  $1 \leq b+c \leq 4$ ; and  $0 \leq d \leq 4$ ), an organic cyclic compound having

at least two conjugated double bonds and an oxo acid (salt) into contact with each other.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-34811

(43)公開日 平成8年(1996)2月6日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

C 0 8 F 4/642

10/00

識別記号

M F G

庁内整理番号

F 1

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 1 書面 (全 21 頁)

(21)出願番号 特願平6-251147

(22)出願日 平成6年(1994)9月9日

(31)優先権主張番号 特願平6-136221

(32)優先日 平6(1994)5月16日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000004444

日本石油株式会社

東京都港区西新橋1丁目3番12号

(72)発明者 相田 冬樹

神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日本石油株式会社中央技術研究所内

(72)発明者 田島 吉雄

神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日本石油株式会社中央技術研究所内

(72)発明者 松浦 一雄

神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日本石油株式会社中央技術研究所内

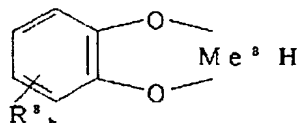
(74)代理人 弁理士 斉藤 武彦

(54)【発明の名称】 オレフィン類重合用触媒

(57)【要約】 (修正有)

【目的】触媒効率が高く、分子量が高く、共重合体にあつては組成分布が狭い重合体を製造でき、しかも、分子量及び分子量分布のコントロールが容易なオレフィン類重合用触媒を提供する。

【構成】(1)一般式  $Me^1 R^1_p (OR^2)_q X^1$   $4-p-q$  ( $Me = Zr, Ti$ 又は $Hf$ )で示される化合物、(2)下記一般式1~4で示される少なくとも1の化合物一般式1:  $Me^2 R^3_m (OR^4)_n X^2$   $x-m-n$  ( $Me^2 = 1, 2, 12$ 又は $13$ 族元素)、一般式2:  $Me^3 H_a R^5_{3-a} (OR^6)_b (OR^7)_{4-b-c}$   $y$  ( $Me^3 = 1, 3$ 族元素)、一般式3:  $Me^4 [Me^3 H_b R^6_c (OR^7)_{4-b-c}]$   $y$  ( $Me^4 = 1, 2$ 又は $12$ 族元素)、一般式4:



(3)環状で共役二重結合を2個以上持つ有機化合物、および(4)オキソ酸および/またはオキソ酸塩を相互に接触させる。

(A)遷移金属成分

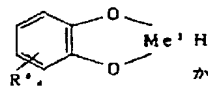
$Me^1 R^1_p (OR^2)_q X^1$   $4-p-q$

( $Me^1 = Zr, Ti$ 又は $Hf$ )

$Me^2 R^3_m (OR^4)_n X^2$   $x-m-n$

$Me^3 H_a R^5_{3-a}$

$Me^4 (Me^3 H_b R^6_c (OR^7)_{4-b-c})$   $y$



から選ばれる化合物

環状で共役二重結合を2個以上持つ有機化合物

オキソ酸および/またはオキソ酸塩

オレフィン重合体

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも(1)一般式  $Me^1 R^1_p (OR^2)_q X^1_{4-p-q}$  で表される化合物(式中、 $R^1$  および  $R^2$  は個別に炭素数1~24の炭化水素基、 $X^1$  はハロゲン原子、 $Me$  は  $Zr$ 、 $Ti$  または  $Hf$  を示し、 $p$  および  $q$  はそれぞれ  $0 \leq p \leq 4$ 、 $0 \leq q \leq 4$ 、 $0 \leq p+q \leq 4$  の整数である)、(2)以下の一般式1~4により表される化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物。

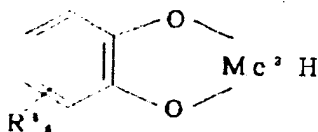
一般式1:  $Me^1 R^1_m (OR^4)_n X^2_{4-m-n}$

一般式2:  $Me^1 H_a R^5_{3-a}$

一般式3:  $Me^1 (Me^2 H_b R^6_c (OR^7)_{4-b-c})_y$

一般式4:

【化1】



(式中、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$  は各々炭素数1~24の炭化水素基であり、同一でも異なってもよく、 $Me^2$  は周期律表第1族、第2族、第12族又は第13族元素、 $Me^3$  は周期律表第13族元素、 $Me^4$  は周期律表第1族、第2族又は第12族元素を表し、 $z$  は  $Me^2$  の価数を示し、 $y$  は  $Me^4$  の価数を示し、 $m$ 、 $n$ 、 $a$ 、 $b$ 、 $c$  および  $d$  は、各々  $0 \leq m \leq z$ 、 $0 \leq n \leq z$  でしかも  $0 \leq m+n \leq z$  を満たす整数、 $0 \leq a \leq 3$ 、 $1 \leq b \leq 4$ 、 $0 \leq c \leq 3$  でしかも  $1 \leq b+c \leq 4$  を満たす整数、 $0 \leq d \leq 4$  を満たす)、(3)環状で共役二重結合を2個以上持つ有機化合物、および(4)オキソ酸および/またはオキソ酸塩を相互に接触することにより得られるオレフィン類重合用触媒。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、新規なオレフィン類重合用触媒に関する。さらに詳しくは、本発明はオレフィン類を重合または共重合する際に使用して、触媒効率が高く、分子量が高く、共重合体においては組成分布が狭い重合体を製造することができ、しかも、分子量及び分子量分布のコントロールが容易なオレフィン類重合用触媒に関する。

【0002】

【従来の技術】 エチレン重合体またはエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体において分子量分布が狭く、かつ組成分布の狭いエチレン系重合体を得る手段としてジルコニウム化合物およびアルミノキサンからなる触媒が提案されている(特開昭58-19309号)。

【0003】 かかる方法によりエチレン系共重合体が高収率で得られ、その物性は分子量分布が狭く、かつ組成

分布の狭い共重合体得られるが、得られる重合体の分子量が低いことが欠点であり、さらに工業的な製造という見地からみるとアルミノキサンの使用量が多いことも欠点である。

【0004】 特開昭63-234005号においては、2、3および4置換シクロペンタジエニル基を有する遷移金属化合物を用いることにより得られる重合体の分子量を向上させることができる提案がなされている。また特開平2-22307号においては橋かけした少なくとも2ケの共役シクロアルカジエニル基と結合した配位子を有するハフニウム化合物を用いることにより重合体の分子量を向上させる提案がなされている。

【0005】 しかしながらまた遷移金属としてハフニウムを用いると得られる重合体の収率が低い欠点がある。また、工業的製造という見地からみて、アルミノキサンの使用量を減らしたいという要求も依然としてあった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、優れた性状のオレフィン類重合体または共重合体を高収率に工業的に製造し、しかも、メチルアルミノキサンなどの変性有機アルミニウム化合物を使用しない、またはその使用量が少ない条件でも高収率に優れた性状のオレフィン類重合体を工業的に製造するオレフィン類重合用触媒、および係る触媒を用いたオレフィン類重合体の製造法の提供にある。

【0007】 本発明者らは、これらの目的に鑑み鋭意検討を重ねた結果、これらの目的を達成できる新規な触媒および係る触媒を用いたオレフィン類重合体の製造方法を見出した。

【0008】

【課題を解決するための手段】 すなわち本発明は、少なくとも(1)一般式  $Me^1 R^1_p (OR^2)_q X^1_{4-p-q}$  で表される化合物(式中、 $R^1$  および  $R^2$  は個別に炭素数1~24の炭化水素基、 $X^1$  はハロゲン原子、 $Me$  は  $Zr$ 、 $Ti$  または  $Hf$  を示し、 $p$  および  $q$  はそれぞれ  $0 \leq p \leq 4$ 、 $0 \leq q \leq 4$ 、 $0 \leq p+q \leq 4$  の整数である)、(2)以下の一般式1~4により表される化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物、

一般式1:  $Me^2 R^3_m (OR^4)_n X^2_{4-m-n}$

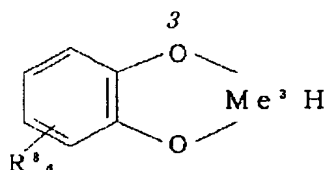
一般式2:  $Me^3 H_a R^5_{3-a}$

一般式3:  $Me^4 (Me^3 H_b R^6_c (OR^7)_{4-b-c})_y$

一般式4:

【0009】

【化2】



【0010】(式中、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ は各々炭素数1~24の炭化水素基であり、同一でも異なってもよく、 $Me^2$ は周期律表第1族、第2族、第12族又は第13族元素、 $Me^3$ は周期律表第13族元素、 $Me^4$ は周期律表第1族、第2族又は第12族元素を表し、 $Z$ は $Me^2$ の価数を示し、 $y$ は $Me^4$ の価数を示し、 $m$ 、 $n$ 、 $a$ 、 $b$ 、 $c$ および $d$ は、各々 $0 \leq m \leq z$ 、 $0 \leq n \leq z$ でしかも $0 \leq m+n \leq z$ を満たす整数、 $0 \leq a \leq 3$ 、 $1 \leq b \leq 4$ 、 $0 \leq c \leq 3$ でしかも $1 \leq b+c \leq 4$ を満たす整数、 $0 \leq d \leq 4$ を満たす)、(3)環状で共役二重結合を2個以上持つ有機化合物、および(4)オキソ酸および/またはオキソ酸塩を相互に接触させることにより得られるオレフィン類重合用触媒に関する。

【0011】本発明のオレフィン類重合用触媒は、触媒効率がよく、生成重合体が高分子量で、分子量分布が比較的狭く、しかも、分子量及び分子量分布のコントロールが容易であり、共重合体にあつては組成分布が狭い重合体を製造することができる。また、本発明のオレフィン類重合用触媒アルミノキサンなどの変性有機アルミニウム化合物を使用しなくともかかる効果を奏する。また、アルミノキサンなどの変性有機アルミニウムを触媒成分として併用するとさらに優れた効果を奏することができ、またその変性有機アルミニウムの使用量が少なくても十分な効果を発揮することができる。また、本発明のオレフィン類重合用触媒を用いて製造された重合体を成形する際にはインフレーション法においてもT-ダイ法においてもべとつきがなく、高速成形が可能であり、成形性は極めて良好である。更に、成形したフィルムはインフレーション法によるものもT-ダイ法によるものも透明性、抗ブロッキング性及び強度に優れ、特にインフレーション法においては口開き性が優れるものである。

【0012】以下本発明について詳述する。本発明の触媒は前述のとおり、少なくとも一般式 $Me^1 R^1$ 、(O $R^2$ )、 $X^1$ 、 $-p-$ 、 $-q-$ で表される化合物(成分(1))、前記一般式1~4により表される化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物(成分(2))、環状で共役二重結合を2個以上持つ有機化合物(成分(3))およびオキソ酸および/またはオキソ酸塩(成分(4))を相互に接触させることにより得られる。

【0013】まず成分(1)の一般式 $Me^1 R^1$ 、(O $R^2$ )、 $X^1$ 、 $-p-$ 、 $-q-$ で表される化合物について説明する。式中において、 $R^1$ 及び $R^2$ は同一でも、異なつ

10

20

30

40

50

てもよく、各々炭素数1~24、好ましくは1~12、さらに好ましくは1~8の炭化水素基を示すものであり、かかる炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、シクロブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基などのアルキル基、ビニル基、アリル基などのアルケニル基、フェニル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、インデニル基、ナフチル基などのアリール基、ベンジル基、トリチル基、フェネチル基、スチリル基、ベンズヒドリル基、フェニルブチル基、フェニルプロピル基、ネオフィル基などのアラルキル基などが挙げられ、 $R^2$ としてはアルキル基が望ましい。これらは分岐があつてもよい。 $X^1$ はフッ素、ヨウ素、塩素および臭素のハロゲン原子、 $Me^1$ はZr、TiまたはHfを示し、好ましくはZrである。 $p$ 及び $q$ はそれぞれ $0 \leq p \leq 4$ 、 $0 \leq q \leq 4$ 、 $0 \leq p+q \leq 4$ であり、好ましくは $0 < p+q \leq 4$ を満たす整数である。

【0014】成分(1)として好適な具体例としては、テトラメチルジルコニウム、テトラエチルジルコニウム、テトラプロピルジルコニウム、テトラn-ブチルジルコニウム、テトラペンチルジルコニウム、テトラフェニルジルコニウム、テトラトリルジルコニウム、テトラベンジルジルコニウム、テトラアリルジルコニウム、テトラネオフィルジルコニウム、テトラメトキシジルコニウム、テトラエトキシジルコニウム、テトラプロポキシジルコニウム、テトラブトキシジルコニウム、テトラペンチルオキシジルコニウム、テトラフェノキシジルコニウム、テトラトリルオキシジルコニウム、テトラベンジルオキシジルコニウム、テトラアリルオキシジルコニウム、テトラネオフィルオキシジルコニウム、

【0015】トリメチルモノクロロジルコニウム、トリエチルモノクロロジルコニウム、トリプロピルモノクロロジルコニウム、トリn-ブチルモノクロロジルコニウム、トリペンチルモノクロロジルコニウム、トリフェニルモノクロロジルコニウム、トリトリルモノクロロジルコニウム、トリベンジルモノクロロジルコニウム、トリアリルモノクロロジルコニウム、トリネオフィルモノクロロジルコニウム、ジメチルジクロロジルコニウム、ジエチルジクロロジルコニウム、ジプロピルジクロロジルコニウム、ジn-ブチルジクロロジルコニウム、ジペンチルジクロロジルコニウム、ジフェニルジクロロジルコニウム、ジトリルジクロロジルコニウム、ジベンジルジクロロジルコニウム、ジアリルジクロロジルコニウム、ジネオフィルジクロロジルコニウム、モノメチルトリクロロジルコニウム、モノエチルトリクロロジルコニウム、モノプロピルトリクロロジルコニウム、モノn-ブチルトリクロロジルコニウム、モノペンチルトリクロロ

5

ジルコニウム、モノフェニルトリクロロジルコニウム、  
モノトリルトリクロロジルコニウム、モノベンジルトリ  
クロロジルコニウム、モノアリルトリクロロジルコニウ  
ム、モノネオフィルトリクロロジルコニウム、

【0016】テトラクロロジルコニウム、トリメトキシ  
モノクロロジルコニウム、ジメトキシジクロロジルコニ  
ウム、モノメトキシトリクロロジルコニウム、トリエト  
キシモノクロロジルコニウム、ジエトキシジクロロジル  
コニウム、モノエトキシトリクロロジルコニウム、トリ  
プロポキシモノクロロジルコニウム、ジプロポキシジク  
10 ロロジルコニウム、モノプロポキシトリクロロジルコニ  
ウム、トリn-ブトキシモノクロロジルコニウム、ジn-  
ブトキシジクロロジルコニウム、モノn-ブトキシトリ  
クロロジルコニウム、トリベンチルオキシモノクロロ  
ジルコニウム、ジベンチルオキシジクロロジルコニウ  
ム、モノベンチルオキシトリクロロジルコニウム、トリ  
フェノキシモノクロロジルコニウム、ジフェノキシジク  
ロロジルコニウム、モノフェノキシトリクロロジルコニ  
ウム、トリトリルオキシモノクロロジルコニウム、ジト  
20 リルオキシジクロロジルコニウム、モノトリルオキシト  
リクロロジルコニウム、トリベンジルオキシモノクロロ  
ジルコニウム、ジベンジルオキシジクロロジルコニウ  
ム、モノベンジルオキシトリクロロジルコニウム、トリ  
アリルオキシモノクロロジルコニウム、ジアリルオキシ  
ジクロロジルコニウム、モノアリルオキシトリクロロジ  
ルコニウム、トリネオフィルオキシモノクロロジルコニ  
ウム、ジネオフィルオキシジクロロジルコニウム、モノ  
ネオフィルオキシトリクロロジルコニウム、

【0017】テトラプロモジルコニウム、トリメチルモ  
ノプロモジルコニウム、トリエチルモノプロモジルコニ  
30 ウム、トリプロピルモノプロモジルコニウム、トリn-  
ブチルモノプロモジルコニウム、トリベンチルモノプロ  
モジルコニウム、トリフェニルモノプロモジルコニウ  
ム、トリトリルモノプロモジルコニウム、トリベンジル  
モノプロモジルコニウム、トリアリルモノプロモジルコ  
ニウム、トリネオフィルモノプロモジルコニウム、ジメ  
チルジプロモジルコニウム、ジエチルジプロモジルコニ  
ウム、ジプロピルジプロモジルコニウム、ジn-ブチル  
ジプロモジルコニウム、ジベンチルジプロモジルコニウ  
ム、ジフェニルジプロモジルコニウム、ジトリルジプロ  
40 モジルコニウム、ジベンジルジプロモジルコニウム、ジ  
アリルジプロモジルコニウム、ジネオフィルジプロモジ  
ルコニウム、モノメチルトリプロモジルコニウム、モノ  
エチルトリプロモジルコニウム、モノプロピルトリプロ  
モジルコニウム、モノn-ブチルトリプロモジルコニウ  
ム、モノベンチルトリプロモジルコニウム、モノフェニ  
ルトリプロモジルコニウム、モノトリルトリプロモジル  
コニウム、モノベンジルトリプロモジルコニウム、モノ  
アリルトリプロモジルコニウム、モノネオフィルトリプ  
ロモジルコニウム、

6

【0018】トリメトキシモノプロモジルコニウム、ジ  
メトキシジプロモジルコニウム、モノメトキシトリプロ  
モジルコニウム、トリエトキシモノプロモジルコニウ  
ム、ジエトキシジプロモジルコニウム、モノエトキシト  
リプロモジルコニウム、トリプロポキシモノプロモジル  
コニウム、ジプロポキシジプロモジルコニウム、モノプ  
ロポキシトリプロモジルコニウム、トリn-ブトキシモ  
ノプロモジルコニウム、ジn-ブトキシジプロモジルコ  
ニウム、モノn-ブトキシトリプロモジルコニウム、トリ  
10 ベンチルオキシモノプロモジルコニウム、ジベンチル  
オキシジプロモジルコニウム、モノベンチルオキシトリ  
プロモジルコニウム、トリフェノキシモノプロモジルコ  
ニウム、ジフェノキシジプロモジルコニウム、モノフェ  
ノキシトリプロモジルコニウム、トリトリルオキシモノ  
プロモジルコニウム、ジトリルオキシジプロモジルコニ  
ウム、モノトリルオキシトリプロモジルコニウム、トリ  
ベンジルオキシモノプロモジルコニウム、ジベンジルオ  
キシジプロモジルコニウム、モノベンジルオキシトリプ  
ロモジルコニウム、トリアリルオキシモノプロモジルコ  
ニウム、ジアリルオキシジプロモジルコニウム、モノア  
20 リルオキシトリプロモジルコニウム、トリネオフィルオ  
キシモノプロモジルコニウム、ジネオフィルオキシジプ  
ロモジルコニウム、モノネオフィルオキシトリプロモジ  
ルコニウム、

【0019】テトラヨードジルコニウム、トリメチルモ  
ノヨードジルコニウム、トリエチルモノヨードジルコニ  
ウム、トリプロピルモノヨードジルコニウム、トリn-  
ブチルモノヨードジルコニウム、トリベンチルモノヨード  
ジルコニウム、トリフェニルモノヨードジルコニウ  
ム、トリトリルモノヨードジルコニウム、トリベンジル  
モノヨードジルコニウム、トリアリルモノヨードジルコ  
ニウム、トリネオフィルモノヨードジルコニウム、ジメ  
チルジヨードジルコニウム、ジエチルジヨードジルコニ  
ウム、ジプロピルジヨードジルコニウム、ジn-ブチル  
ジヨードジルコニウム、ジベンチルジヨードジルコニウ  
ム、ジフェニルジヨードジルコニウム、ジトリルジヨード  
40 ジルコニウム、ジベンジルジヨードジルコニウム、ジ  
アリルジヨードジルコニウム、ジネオフィルジヨードジ  
ルコニウム、モノメチルトリヨードジルコニウム、モノ  
エチルトリヨードジルコニウム、モノプロピルトリヨード  
ジルコニウム、モノn-ブチルトリヨードジルコニウ  
ム、モノベンチルトリヨードジルコニウム、モノフェニ  
ルトリヨードジルコニウム、モノトリルトリヨードジル  
コニウム、モノベンジルトリヨードジルコニウム、

【0020】トリメトキシモノヨードジルコニウム、ジ  
メトキシジヨードジルコニウム、モノメトキシトリヨード  
ジルコニウム、トリエトキシモノヨードジルコニウ  
ム、ジエトキシジヨードジルコニウム、モノエトキシト  
リヨードジルコニウム、トリプロポキシモノヨードジル  
50 コニウム、ジプロポキシジヨードジルコニウム、モノブ

ロポキシトリヨードジルコニウム、トリn-ブトキシモノヨードジルコニウム、ジn-ブトキシヨードジルコニウム、モノn-ブトキシトリヨードジルコニウム、トリペンチルオキシモノヨードジルコニウム、ジペンチルオキシヨードジルコニウム、モノペンチルオキシトリヨードジルコニウム、トリフェノキシモノヨードジルコニウム、ジフェノキシヨードジルコニウム、モノフェノキシトリヨードジルコニウム、トリトリルオキシモノヨードジルコニウム、ジトリルオキシヨードジルコニウム、モノトリルオキシトリヨードジルコニウム、トリベンジルオキシモノヨードジルコニウム、ジベンジルオキシヨードジルコニウム、モノベンジルオキシトリヨードジルコニウム、トリアリルオキシモノヨードジルコニウム、ジアリルオキシヨードジルコニウム、モノアリルオキシトリヨードジルコニウム、トリネオフィルオキシモノヨードジルコニウム、ジネオフィルオキシヨードジルコニウム、モノネオフィルオキシトリヨードジルコニウム、

【0021】トリベンジルモノメトキシジルコニウム、トリベンジルモノエトキシジルコニウム、トリベンジルモノプロポキシジルコニウム、トリベンジルモノブトキシジルコニウム、トリベンジルモノペンチルオキシジルコニウム、トリベンジルモノフェノキシジルコニウム、トリベンジルモノトリルオキシジルコニウム、トリベンジルモノベンジルオキシジルコニウム、トリベンジルモノアリルオキシジルコニウム、トリベンジルモノネオフィルオキシジルコニウム、ジベンジルジメトキシジルコニウム、ジベンジルジエトキシジルコニウム、ジベンジルジプロポキシジルコニウム、ジベンジルジブトキシジルコニウム、ジベンジルジペンチルオキシジルコニウム、ジベンジルジフェノキシジルコニウム、ジベンジルジトリルオキシジルコニウム、ジベンジルジベンジルオキシジルコニウム、ジベンジルジアリルオキシジルコニウム、ジベンジルジネオフィルオキシジルコニウム、

【0022】モノベンジルトリメトキシジルコニウム、モノベンジルトリエトキシジルコニウム、モノベンジルトリプロポキシジルコニウム、モノベンジルトリブトキシジルコニウム、モノベンジルトリペンチルオキシジルコニウム、モノベンジルトリフェノキシジルコニウム、モノベンジルトリトリルオキシジルコニウム、モノベンジルトリベンジルオキシジルコニウム、モノベンジルトリアリルオキシジルコニウム、モノベンジルトリネオフィルオキシジルコニウム、トリネオフィルモノメトキシジルコニウム、トリネオフィルモノエトキシジルコニウム、トリネオフィルモノプロポキシジルコニウム、トリネオフィルモノブトキシジルコニウム、トリネオフィルモノフェノキシジルコニウム、ジネオフィルジメトキシジルコニウム、ジネオフィルジエトキシジルコニウム、ジネオフィルジプロポキシジルコニウム、ジネオフィルジブトキシジルコニウム、ジネオフィルジフェノキシジ

ルコニウム、モノネオフィルトリメトキシジルコニウム、モノネオフィルトリエトキシジルコニウム、モノネオフィルトリプロポキシジルコニウム、モノネオフィルトリブトキシジルコニウム、モノネオフィルトリフェノキシジルコニウム、

【0023】テトラメチルチタニウム、テトラエチルチタニウム、テトラプロピルチタニウム、テトラn-ブチルチタニウム、テトラペンチルチタニウム、テトラフェニルチタニウム、テトラトリルチタニウム、テトラベンジルチタニウム、テトラアリルチタニウム、テトラネオフィルチタニウム、テトラメトキシチタニウム、テトラエトキシチタニウム、テトラプロポキシチタニウム、テトラブトキシチタニウム、テトラペンチルオキシチタニウム、テトラフェノキシチタニウム、テトラトリルオキシチタニウム、テトラベンジルオキシチタニウム、テトラアリルオキシチタニウム、テトラネオフィルオキシチタニウム、

【0024】トリメチルモノクロロチタニウム、トリエチルモノクロロチタニウム、トリプロピルモノクロロチタニウム、トリn-ブチルモノクロロチタニウム、トリベンジルモノクロロチタニウム、ジメチルジクロロチタニウム、ジエチルジクロロチタニウム、ジn-ブチルジクロロチタニウム、ジベンジルジクロロチタニウム、モノメチルトリクロロチタニウム、モノエチルトリクロロチタニウム、モノn-ブチルトリクロロチタニウム、モノベンジルトリクロロチタニウム、テトラクロロチタニウム、トリメトキシモノクロロチタニウム、ジメトキシジクロロチタニウム、モノメトキシトリクロロチタニウム、トリエトキシモノクロロチタニウム、ジエトキシジクロロチタニウム、モノエトキシトリクロロチタニウム、トリプロポキシモノクロロチタニウム、ジプロポキシジクロロチタニウム、モノプロポキシトリクロロチタニウム、トリn-ブトキシモノクロロチタニウム、ジn-ブトキシジクロロチタニウム、モノn-ブトキシトリクロロチタニウム、トリペンチルオキシモノクロロチタニウム、ジペンチルオキシジクロロチタニウム、モノペンチルオキシトリクロロチタニウム、トリフェノキシモノクロロチタニウム、ジフェノキシジクロロチタニウム、モノフェノキシトリクロロチタニウム、トリトリルオキシモノクロロチタニウム、ジトリルオキシジクロロチタニウム、モノトリルオキシトリクロロチタニウム、トリベンジルオキシモノクロロチタニウム、

【0025】ジベンジルオキシジクロロチタニウム、モノベンジルオキシトリクロロチタニウム、テトラプロモチタニウム、トリメチルモノプロモチタニウム、トリエチルモノプロモチタニウム、トリプロピルモノプロモチタニウム、トリn-ブチルモノプロモチタニウム、トリベンジルモノプロモチタニウム、ジメチルジプロモチタニウム、ジエチルジプロモチタニウム、ジn-ブチルジプロモチタニウム、ジベンジルジプロモチタニウム、モノ

ノメチルトリプロモチタニウム、モノエチルトリプロモチタニウム、モノn-ブチルトリプロモチタニウム、モノベンジルトリプロモチタニウム、トリメトキシモノプロモチタニウム、ジメトキシジプロモチタニウム、モノメトキシトリプロモチタニウム、トリエトキシモノプロモチタニウム、ジエトキシジプロモチタニウム、モノエトキシトリプロモチタニウム、トリプロボキシモノプロモチタニウム、ジプロボキシジプロモチタニウム、モノプロボキシトリプロモチタニウム、トリn-ブトキシモノプロモチタニウム、ジn-ブトキシジプロモチタニウム、モノn-ブトキシトリプロモチタニウム、トリベンチルオキシモノプロモチタニウム、ジベンチルオキシジプロモチタニウム、モノベンチルオキシトリプロモチタニウム、トリフェノキシモノプロモチタニウム、ジフェノキシジプロモチタニウム、モノフェノキシトリプロモチタニウム、トリトリルオキシモノプロモチタニウム、ジトリルオキシジプロモチタニウム、モノトリルオキシトリプロモチタニウム、トリベンジルオキシモノプロモチタニウム、ジベンジルオキシジプロモチタニウム、

【0026】モノベンジルオキシトリプロモチタニウム、テトラヨードチタニウム、トリメチルモノヨードチタニウム、トリエチルモノヨードチタニウム、トリプロビルモノヨードチタニウム、トリn-ブチルモノヨードチタニウム、トリベンジルモノヨードチタニウム、ジメチルジヨードチタニウム、ジエチルジヨードチタニウム、ジn-ブチルジヨードチタニウム、ジベンジルジヨードチタニウム、モノメチルトリヨードチタニウム、モノエチルトリヨードチタニウム、モノn-ブチルトリヨードチタニウム、モノベンジルトリヨードチタニウム、トリメトキシモノヨードチタニウム、ジメトキシジヨードチタニウム、モノメトキシトリヨードチタニウム、トリエトキシモノヨードチタニウム、ジエトキシジヨードチタニウム、モノエトキシトリヨードチタニウム、トリプロボキシモノヨードチタニウム、ジプロボキシジヨードチタニウム、モノプロボキシトリヨードチタニウム、トリn-ブトキシモノヨードチタニウム、ジn-ブトキシジヨードチタニウム、モノn-ブトキシトリヨードチタニウム、トリベンチルオキシモノヨードチタニウム、ジベンチルオキシジヨードチタニウム、モノベンチルオキシトリヨードチタニウム、トリフェノキシモノヨードチタニウム、ジフェノキシジヨードチタニウム、モノフェノキシトリヨードチタニウム、トリトリルオキシモノヨードチタニウム、ジトリルオキシジヨードチタニウム、モノトリルオキシトリヨードチタニウム、トリベンジルオキシモノヨードチタニウム、ジベンジルオキシジヨードチタニウム、

【0027】モノベンジルオキシトリヨードチタニウム、トリベンジルモノメトキシチタニウム、トリベンジルモノエトキシチタニウム、トリベンジルモノプロボキシチタニウム、トリベンジルモノブトキシチタニウム、

トリベンジルモノフェノキシチタニウム、ジベンジルジメトキシチタニウム、ジベンジルジエトキシチタニウム、ジベンジルジプロボキシチタニウム、ジベンジルジブトキシチタニウム、ジベンジルジフェノキシチタニウム、モノベンジルトリメトキシチタニウム、モノベンジルトリエトキシチタニウム、モノベンジルトリプロボキシチタニウム、モノベンジルトリブトキシチタニウム、モノベンジルトリフェノキシチタニウム、トリネオフィルモノメトキシチタニウム、トリネオフィルモノエトキシチタニウム、トリネオフィルモノプロボキシチタニウム、トリネオフィルモノブトキシチタニウム、トリネオフィルモノフェノキシチタニウム、ジネオフィルジメトキシチタニウム、ジネオフィルジエトキシチタニウム、ジネオフィルジプロボキシチタニウム、ジネオフィルジブトキシチタニウム、ジネオフィルジフェノキシチタニウム、モノネオフィルトリメトキシチタニウム、モノネオフィルトリエトキシチタニウム、モノネオフィルトリプロボキシチタニウム、モノネオフィルトリブトキシチタニウム、モノネオフィルトリフェノキシチタニウム、

【0028】テトラメチルハフニウム、テトラエチルハフニウム、テトラプロビルハフニウム、テトラn-ブチルハフニウム、テトラベンチルハフニウム、テトラフェニルハフニウム、テトラトリルハフニウム、テトラベンジルハフニウム、テトラアリルハフニウム、テトラネオフィルハフニウム、テトラメトキシハフニウム、テトラエトキシハフニウム、テトラプロボキシハフニウム、テトラブトキシハフニウム、テトラベンチルオキシハフニウム、テトラフェノキシハフニウム、テトラトリルオキシハフニウム、テトラベンジルオキシハフニウム、テトラアリルオキシハフニウム、テトラネオフィルオキシハフニウム、トリメチルモノクロロハフニウム、トリエチルモノクロロハフニウム、トリプロビルモノクロロハフニウム、トリn-ブチルモノクロロハフニウム、トリベンジルモノクロロハフニウム、ジメチルジクロロハフニウム、ジエチルジクロロハフニウム、ジn-ブチルジクロロハフニウム、ジベンジルジクロロハフニウム、モノメチルトリクロロハフニウム、モノエチルトリクロロハフニウム、モノn-ブチルトリクロロハフニウム、モノベンジルトリクロロハフニウム、テトラクロロハフニウム、トリメトキシモノクロロハフニウム、ジメトキシジクロロハフニウム、

【0029】モノメトキシトリクロロハフニウム、トリエトキシモノクロロハフニウム、ジエトキシジクロロハフニウム、モノエトキシトリクロロハフニウム、トリプロボキシモノクロロハフニウム、ジプロボキシジクロロハフニウム、モノプロボキシトリクロロハフニウム、トリn-ブトキシモノクロロハフニウム、ジn-ブトキシジクロロハフニウム、モノn-ブトキシトリクロロハフニウム、トリベンチルオキシモノクロロハフニウム、ジベンチルオキシジクロロハフニウム、モノベンチルオキ



11

シトリクロロハフニウム、トリフェノキシモノクロロハフニウム、ジフェノキシジクロロハフニウム、モノフェノキシトリクロロハフニウム、トリトリルオキシモノクロロハフニウム、ジトリルオキシジクロロハフニウム、モノトリルオキシトリクロロハフニウム、トリベンジルオキシモノクロロハフニウム、ジベンジルオキシジクロロハフニウム、モノベンジルオキシトリクロロハフニウム、テトラプロモハフニウム、トリメチルモノプロモハフニウム、トリエチルモノプロモハフニウム、トリプロ

ビルモノプロモハフニウム、トリn-ブチルモノプロモハフニウム、トリベンジルモノプロモハフニウム、ジメチルジプロモハフニウム、ジエチルジプロモハフニウム、【0030】ジn-ブチルジプロモハフニウム、ジベンジルジプロモハフニウム、モノメチルトリプロモハフニウム、モノエチルトリプロモハフニウム、モノn-ブチルトリプロモハフニウム、モノベンジルトリプロモハフニウム、トリメトキシモノプロモハフニウム、ジメトキシジプロモハフニウム、モノメトキシトリプロモハフニウム、トリエトキシモノプロモハフニウム、ジエトキシジプロモハフニウム、モノエトキシトリプロモハフニウム、トリプロボキシモノプロモハフニウム、ジプロボキシジプロモハフニウム、モノプロボキシトリプロモハフニウム、トリn-ブトキシモノプロモハフニウム、ジn-ブトキシジプロモハフニウム、モノn-ブトキシトリプロモハフニウム、トリベンチルオキシモノプロモハフニウム、ジベンチルオキシジプロモハフニウム、モノベンチルオキシトリプロモハフニウム、トリフェノキシモノプロモハフニウム、ジエトキシジプロモハフニウム、モノフェノキシトリプロモハフニウム、トリトリルオキシモノプロモハフニウム、ジトリルオキシジプロモハフニウム、モノトリルオキシトリプロモハフニウム、トリベンジルオキシモノプロモハフニウム、ジベンジルオキシジプロモハフニウム、モノベンジルオキシトリプロモハフニウム、テトラヨードハフニウム、トリメチルモノヨードハフニウム、トリエチルモノヨードハフニウム、トリプロビルモノヨードハフニウム、トリn-ブチルモノヨードハフニウム、トリベンジルモノヨードハフニウム、ジメチルジヨードハフニウム、ジエチルジヨードハフニウム、

【0031】ジn-ブチルジヨードハフニウム、ジベンジルジヨードハフニウム、モノメチルトリヨードハフニウム、モノエチルトリヨードハフニウム、モノn-ブチルトリヨードハフニウム、モノベンジルトリヨードハフニウム、トリメトキシモノヨードハフニウム、ジメトキシジヨードハフニウム、モノメトキシトリヨードハフニウム、トリエトキシモノヨードハフニウム、ジエトキシジヨードハフニウム、モノエトキシトリヨードハフニウム、トリプロボキシモノヨードハフニウム、ジプロボキシジヨードハフニウム、モノプロボキシトリヨードハフ

12

ニウム、トリn-ブトキシモノヨードハフニウム、ジn-ブトキシジヨードハフニウム、モノn-ブトキシトリヨードハフニウム、トリベンチルオキシモノヨードハフニウム、ジベンチルオキシジヨードハフニウム、モノベンチルオキシトリヨードハフニウム、トリフェノキシモノヨードハフニウム、ジフェノキシジヨードハフニウム、モノフェノキシトリヨードハフニウム、トリトリルオキシモノヨードハフニウム、ジトリルオキシジヨードハフニウム、モノトリルオキシトリヨードハフニウム、トリベンジルオキシモノヨードハフニウム、ジベンジルオキシジヨードハフニウム、モノベンジルオキシトリヨードハフニウム、トリベンジルモノメトキシハフニウム、トリベンジルモノエトキシハフニウム、

【0032】トリベンジルモノプロボキシハフニウム、トリベンジルモノブトキシハフニウム、トリベンジルモノフェノキシハフニウム、ジベンジルジメトキシハフニウム、ジベンジルジエトキシハフニウム、ジベンジルジプロボキシハフニウム、ジベンジルジブトキシハフニウム、ジベンジルジフェノキシハフニウム、モノベンジルトリメトキシハフニウム、モノベンジルトリエトキシハフニウム、モノベンジルトリプロボキシハフニウム、モノベンジルトリブトキシハフニウム、モノベンジルトリフェノキシハフニウム、トリネオフィルモノメトキシハフニウム、トリネオフィルモノエトキシハフニウム、トリネオフィルモノプロボキシハフニウム、トリネオフィルモノブトキシハフニウム、トリネオフィルモノフェノキシハフニウム、ジネオフィルジメトキシハフニウム、ジネオフィルジエトキシハフニウム、ジネオフィルジプロボキシハフニウム、ジネオフィルジブトキシハフニウム、ジネオフィルジフェノキシハフニウム、

【0033】モノネオフィルトリメトキシハフニウム、モノネオフィルトリエトキシハフニウム、モノネオフィルトリプロボキシハフニウム、モノネオフィルトリブトキシハフニウム、モノネオフィルトリフェノキシハフニウム、などがある。もちろん、上記成分(1)として具体例として挙げたこれらの化合物においては、前記R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>がn-のみならずiso-, s-, t-, neo-等の各種構造異性基である場合も包含しているものである。これら具体的化合物のなかでもテトラメチルジルコニウム、テトラエチルジルコニウム、テトラベンジルジルコニウム、テトラプロボキシジルコニウム、トリプロボキシモノクロロジルコニウム、テトラブトキシジルコニウム、テトラブトキシチタン、テトラブトキシハフニウムが好ましい。特に好ましくはテトラプロボキシジルコニウム、テトラブトキシジルコニウムなどのZr(OR)<sub>4</sub>で示される化合物である。これらの化合物は2種以上混合して用いることも可能である。

【0034】次に成分(2)について説明する。本発明で用いる成分(2)は下の一般式1~4により表される化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物

である。

一般式1:  $\text{Me}^2 \text{R}^3_m (\text{OR}^4)_n \text{X}^2_{z-m-n}$

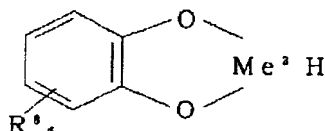
一般式2:  $\text{Me}^3 \text{H}_a \text{R}^5_{3-a}$

一般式3:  $\text{Me}^4 [\text{Me}^3 \text{H}_b \text{R}^6_c (\text{OR}^7)_{4-b-c}]_y$

一般式4:

【0035】

【化3】



【0036】式中、 $\text{Me}^2$  は周期律表第1族、第2族、第12族又は第13族元素（I～II族元素）を示し、具体的にはリチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属、マグネシウム、カルシウム、バリウム等のアルカリ土類金属、亜鉛、ホウ素、アルミニウム等が挙げられる。 $\text{Me}^3$  は周期律表第13族元素を示し、具体的には、ホウ素、アルミニウム等が挙げられる。 $\text{Me}^4$  は周期律表第1族、第2族又は第12族元素を示し、具体的には、リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属、マグネシウム、カルシウム、バリウム等のアルカリ土類金属、亜鉛等が上げられる。

【0037】 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$  は各々炭素数1～24、好ましくは1～12、さらに好ましくは1～8の炭化水素基であり、各々同一でも異なってもよく、一分子中にRが2以上存在する場合もR同士は同一でも異なってもよく、これにはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基などのアルキル基；ビニル基、アリル基などのアルケニル基；フェニル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、インデニル基、ナフチル基などのアリール基；ベンジル基、トリチル基、フェネチル基、スチリル基、ベンズヒドリル基、フェニルブチル基、フェニルプロピル基、ネオフィル基などのアラルキル基などが挙げられ、これらは分岐があってもよい。一分子中にRが2以上存在する場合はR同士は同一でも異なってもよい。

【0038】 $\text{X}^2$  はフッ素、ヨウ素、塩素または臭素などのハロゲンを示す。Zは $\text{Me}^2$  の価数を示し、yは $\text{Me}^4$  の価数を示し、m、n、a、b、cおよびdは、各々  $0 \leq m \leq z$ 、 $0 \leq n \leq z$  でしかも  $0 \leq m+n \leq z$ 、好ましくは  $0 < m+n \leq z$  を満たす整数、 $0 \leq a \leq 3$ 、 $1 \leq b \leq 4$ 、 $0 \leq c \leq 3$  でしかも  $1 \leq b+c \leq 4$  を満たす整数、 $0 \leq d \leq 4$ 、好ましくは  $0 \leq d \leq 2$ 、さらに好ましくは  $0 \leq d \leq 1$ 、最も好ましくは  $d=0$  であり、m、

n、a、b、cおよびdは整数であっても無くてもよいが好ましくは整数である。一般式3において $\text{Me}^3$  がホウ素である場合は $\text{Me}^4$  はナトリウム、リチウム及び亜鉛が好ましく、 $\text{Me}^3$  がアルミニウムである場合は $\text{Me}^4$  はナトリウム、リチウム及びカリウムが好ましい。一般式4において $\text{R}^8$  の置換位置は特に限定はなく、例えば  $d=2$  の場合は4位及び5位、4位及び6位又は5位又は6位であり、 $d=1$  の場合は4位又は5位である。もちろん、前記一般式1～4にて表される化合物を2種～4種混合して用いることができ、その組み合わせは特に限定されないが、例えば一般式1と2、一般式1と3、一般式1と4、一般式2と3、一般式2と4、一般式3と4、一般式1と2と3などが挙げられる。

10

20

30

40

50

【0039】成分(2)として好適な具体例を挙げれば、メチルリチウム、エチルリチウム、プロピルリチウム、イソプロピルリチウム、ブチルリチウム、t-ブチルリチウム、ペンチルリチウム、オクチルリチウム、フェニルリチウム、ベンジルリチウム、ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジn-プロピルマグネシウム、ジイソプロピルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ジt-ブチルマグネシウム、ジペンチルマグネシウム、ジオクチルマグネシウム、ジフェニルマグネシウム、ジベンジルマグネシウム、メチルマグネシウムクロライド、エチルマグネシウムクロライド、プロピルマグネシウムクロライド、イソプロピルマグネシウムクロライド、ブチルマグネシウムクロライド、t-ブチルマグネシウムクロライド、ペンチルマグネシウムクロライド、オクチルマグネシウムクロライド、フェニルマグネシウムクロライド、ベンジルマグネシウムクロライド、メチルマグネシウムブロマイド、メチルマグネシウムアイオダイド、エチルマグネシウムブロマイド、エチルマグネシウムアイオダイド、プロピルマグネシウムブロマイド、プロピルマグネシウムアイオダイド、イソプロピルマグネシウムブロマイド、イソプロピルマグネシウムアイオダイド、ブチルマグネシウムブロマイド、ブチルマグネシウムアイオダイド、t-ブチルマグネシウムブロマイド、t-ブチルマグネシウムアイオダイド、ペンチルマグネシウムブロマイド、ペンチルマグネシウムアイオダイド、オクチルマグネシウムブロマイド、オクチルマグネシウムアイオダイド、フェニルマグネシウムブロマイド、フェニルマグネシウムアイオダイド、ベンジルマグネシウムブロマイド、ベンジルマグネシウムアイオダイド、

【0040】ジメチル亜鉛、ジエチル亜鉛、ジプロピル亜鉛、ジイソプロピル亜鉛、ジn-ブチル亜鉛、ジt-ブチル亜鉛、ジペンチル亜鉛、ジオクチル亜鉛、ジフェニル亜鉛、ジベンジル亜鉛、トリメチルボロン、トリエチルボロン、トリプロピルボロン、トリイソプロピルボロン、トリブチルボロン、トリt-ブチルボロン、トリペンチルボロン、トリオクチルボロン、トリフェニルボ

15

ロン、トリベンジルボロン、トリメチルアルミニウム、  
 トリエチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロラ  
 イド、ジエチルアルミニウムプロマイド、ジエチルアル  
 ミニウムフルオライド、ジエチルアルミニウムアイオダ  
 イド、エチルアルミニウムジクロライド、エチルアルミ  
 ニウムジプロマイド、エチルアルミニウムジフルオリ  
 ド、エチルアルミニウムジアイオダイド、トリプロピル  
 アルミニウム、ジプロピルアルミニウムクロライド、ジ  
 プロピルアルミニウムプロマイド、ジプロピルアルミニ  
 ウムフルオライド、ジプロピルアルミニウムアイオダ  
 イド、

【0041】プロピルアルミニウムジクロライド、プロ  
 ピルアルミニウムジプロマイド、プロピルアルミニウム  
 ジフルオリド、プロピルアルミニウムジアイオダ  
 イド、トリイソプロピルアルミニウム、ジイソプロピル  
 アルミニウムクロライド、ジイソプロピルアルミニウム  
 プロマイド、ジイソプロピルアルミニウムフルオリ  
 ド、ジイソプロピルアルミニウムアイオダイド、エチル  
 アルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウム  
 セスキプロマイド、プロピルアルミニウムセスキクロ  
 ライド、プロピルアルミニウムセスキプロマイド、ブチ  
 ルアルミニウムセスキクロライド、ブチルアルミニ  
 ウムセスキプロマイド、イソプロピルアルミニウム  
 ジクロライド、イソプロピルアルミニウムジプロ  
 マイド、イソプロピルアルミニウムジフルオリ  
 ド、イソプロピルアルミニウムジアイオダ  
 イド、トリブチルアルミニウム、ジブチルアル  
 ミニウムクロライド、ジブチルアルミニウムプロ  
 マイド、ジブチルアルミニウムフルオライド、ジブチル  
 アルミニウムアイオダイド、ブチルアルミニウムジ  
 クロライド、ブチルアルミニウムジプロマイド、ブチ  
 ルアルミニウムジフルオリド、ブチルアルミニウム  
 ジアイオダイド、トリsec-ブチルアルミニウム、ジ  
 sec-ブチルアルミニウムクロライド、ジsec-ブチル  
 アルミニウムプロマイド、ジsec-ブチルアルミニ  
 ウムフルオライド、ジsec-ブチルアルミニウム  
 アイオダイド、sec-ブチルアルミニウムジクロ  
 ライド、sec-ブチルアルミニウムジプロ  
 マイド、sec-ブチルアルミニウムジフル  
 オリド、sec-ブチルアルミニウムジ  
 アイオダイド、トリtert-ブチルアルミニウム、ジ  
 tert-ブチルアルミニウムクロライド、ジtert-  
 ブチルアルミニウムプロマイド、ジtert-ブチル  
 アルミニウムフルオライド、ジtert-ブチルアル  
 ミニウムアイオダイド、

【0042】tert-ブチルアルミニウムジクロラ  
 イド、tert-ブチルアルミニウムジプロマイド、te  
 rt-ブチルアルミニウムジフルオリド、tert-  
 ブチルアルミニウムジアイオダイド、トリイソブチル  
 アルミニウム、ジイソブチルアルミニウムクロラ  
 イド、ジイソブチルアルミニウムプロマイド、ジイ  
 ソブチルアルミニウムフルオライド、ジイソブチル  
 アルミニウムアイ

16

オダイド、イソブチルアルミニウムジクロラ  
 イド、イソブチルアルミニウムジプロマイド、イソ  
 ブチルアルミニウムジフルオリド、イソブチルアル  
 ミニウムジアイオダイド、トリヘキシルアルミニ  
 ウムクロライド、ジヘキシルアルミニウムプロ  
 マイド、ジヘキシルアルミニウムフルオラ  
 イド、ジヘキシルアルミニウムアイオ  
 ダイド、ヘキシルアルミニウムジ  
 クロライド、ヘキシルアルミニウム  
 ジプロマイド、ヘキシルアルミニ  
 ウムジフルオリド、ヘキシルアル  
 ミニウムジアイオダイド、トリベン  
 チルアルミニウムクロライド、ジ  
 ベンチルアルミニウムプロ  
 マイド、ジベンチルアルミニウム  
 フルオライド、ジベンチルアル  
 ミニウムアイオダイド、ベンチル  
 アルミニウムジクロライド、ベン  
 チルアルミニウムジプロマイド、  
 ベンチルアルミニウムジフルオリ  
 ドおよびベンチルアルミニウム  
 ジアイオダイド、メチルアルミニ  
 ウムメトキシド、メチルアルミニ  
 ウムプロボキシド、メチルアル  
 ミニウムブトキシド、ジメチル  
 アルミニウムメトキシド、ジメ  
 チルアルミニウムプロボキシド、  
 ジメチルアルミニウムブトキシ  
 ド、エチルアルミニウムメト  
 キシド、

【0043】エチルアルミニウムエトキシド、エチル  
 アルミニウムプロボキシド、エチルアルミニウム  
 ブトキシド、ジエチルアルミニウムメトキシ  
 ド、ジエチルアルミニウムプロボキシ  
 ド、ジエチルアルミニウムブトキシ  
 ド、プロピルアルミニウムメト  
 キシド、プロピルアルミニウム  
 プロボキシド、プロピルアル  
 ミニウムブトキシド、ジプロ  
 ピルアルミニウムメトキシド、  
 ジプロピルアルミニウムプロ  
 ボキシド、ジプロピルアル  
 ミニウムブトキシド、ブチル  
 アルミニウムメトキシド、ブ  
 チルアルミニウムプロボキシ  
 ド、ブチルアルミニウムブト  
 キシド、ジブチルアルミニ  
 ウムメトキシド、ジブチル  
 アルミニウムプロボキシド、  
 ジブチルアルミニウムブト  
 キシド、

【0044】水素化アルミニウム、ジメチルアルミニ  
 ウムハイドライド、ジエチルアルミニウムハ  
 イドライド、ジプロピルアルミニウムハ  
 イドライド、ジiso-プロ  
 ピルアルミニウムハイドラ  
 イド、ジiso-ブチルアル  
 ミニウムハイドラ  
 イド、ジヘキシルアルミニ  
 ウムハイドラ  
 イド、ジシクロ  
 ヘキシルアルミニ  
 ウムハイドラ  
 イド、リチウムアル  
 ミニウムハイド  
 ライド、ナトリウムアル  
 ミニウムハイド  
 ライド、リチウムアル  
 ミニウムトリメト  
 キシハイドラ  
 イド、リチウムアル  
 ミニウムトリメト  
 キシハイドラ  
 イド、リチウムアル  
 ミニウムトリエト  
 キシハイドラ  
 イド、リチウム

アルミニウムトリtert-ブトキシハイドライド、ナトリウムアルミニウムトリtert-ブトキシハイドライド、ボラン、ジボラン、2, 3-ジメチル-2-ブチルボラン、ビス(3-メチル-2-ブチル)ボラン、ジシクロヘキシルボラン、ジイソピノカンフェニルボラン、9-ボラビシクロ〔3, 3, 1〕ノナン、カテコールボラン、リチウムボロハイドライド、ナトリウムボロハイドライド、ジシクロボロハイドライド、マグネシウムボロハイドライド、カルシウムボロハイドライド、バリウムボロハイドライド、リチウムトリエチルボロハイドライド、リチウムトリisopropylボロハイドライド、カリウムトリisopropylボロハイドライド、ナトリウムシアノボロハイドライド、カリウムシアノボロハイドライド、カテコールボラン(1, 3, 2-ベンゾジオキサボラロール)、4-メチル-1, 3, 2-ベンゾジオキサボラロール、5-メチル-1, 3, 2-ベンゾジオキサボラロール、4, 5-ジメチル-1, 3, 2-ベンゾジオキサボラロール、4, 6-ジメチル-1, 3, 2-ベンゾジオキサボラロール、4, 7-ジメチル-1, 3, 2-ベンゾジオキサボラロール、4-エチル-1, 3, 2-ベンゾジオキサボラロール、5-エチル-1, 3, 2-ベンゾジオキサボラロール、4, 5-ジエチル-1, 3, 2-ベンゾジオキサボラロール、4, 6-ジエチル-1, 3, 2-ベンゾジオキサボラロール、4, 7-ジエチル-1, 3, 2-ベンゾジオキサボラロール、4-プロピル-1, 3, 2-ベンゾジオキサボラロール、5-プロピル-1, 3, 2-ベンゾジオキサボラロール、4, 5-ジプロピル-1, 3, 2-ベンゾジオキサボラロール、4, 6-ジプロピル-1, 3, 2-ベンゾジオキサボラロール、4, 7-ジプロピル-1, 3, 2-ベンゾジオキサボラロール、4, 5, 6-トリメチル-1, 3, 2-ベンゾジオキサボラロール、4, 5, 7-トリメチル-1, 3, 2-ベンゾジオキサボラロール、4, 5, 6, 7-テトラメチル-1, 3, 2-ベンゾジオキサボラロール、が挙げられる。

【0045】これらのなかでもトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、水素化アルミニウム、ジメチルアルミニウムハイドライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジisopropylアルミニウムハイドライド、リチウムアルミニウムハイドライド、リチウムアルミニウムトリメトキシハイドライド、ナトリウムボロハイドライド、リチウムトリisopropylボロハイドライド、カリウムトリisopropylボロハイドライド、などが好ましい。またこれらは数種混合して使用することもでき例えばジisopropylアルミニウムハイドライドとナトリウムボロハイドライド、ジisopropylアルミニウムハイドライドとリチウムアルミニウムハイドライド、リ

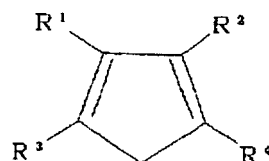
チウムアルミニウムトリエトキシハイドライドとナトリウムボロハイドライド、リチウムアルミニウムトリエトキシハイドライドとリチウムアルミニウムハイドライドなどの組み合わせが好ましい。

【0046】成分(3)としては、共役二重結合を2つ以上有する有機環状化合物が使用される。成分(3)には、共役二重結合を2個以上、好ましくは2~4個、さらに好ましくは2~3個有し、全炭素数が4~24、好ましくは4~12である環状炭化水素化合物、好ましくは共役二重結合を2個以上、好ましくは2~4個、さらに好ましくは2~3個有する環を1個または2個以上もち、全炭素数が4~24、好ましくは4~12である環状炭化水素化合物；前記環状炭化水素化合物が部分的に1~6個の炭化水素基(典型的には、炭素数1~12のアルキル基又はアラルキル基)で置換された環状炭化水素化合物；共役二重結合を2個以上、好ましくは2~4個、さらに好ましくは2~3個有し、全炭素数が4~24、好ましくは4~12である環状炭化水素基、好ましくは共役二重結合を2個以上、好ましくは2~4個、さらに好ましくは2~3個有する環を1個または2個以上もち、全炭素数が4~24、好ましくは4~12である環状炭化水素を有する有機ケイ素化合物；前記環状炭化水素基が部分的に1~6個の炭化水素残基で置換された有機ケイ素化合物；さらにはこれらの化合物のアルカリ金属塩(ナトリウム塩、リチウム塩など)も包含される。特に好ましくは分子中のいずれかにシクロペンタジエン構造をもつものが好ましい。

【0047】ちなみに、前記環状炭化水素化合物の好適な一例としては、下記一般式で表される化合物が挙げられる。

【0048】

【化4】



【0049】上記化4において、R¹, R², R³, R⁴は、水素または炭素数1~10などの炭化水素基であり、さらにR¹, R², R³, R⁴の任意の2つが共同して環状の炭化水素基を形成してもよい。炭化水素残基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、tert-ブチル基、ヘキシル基、オクチル基などのアルキル基、フェニル基などのアリール基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基などのアルコキシ基、フェノキシ基などのアリールオキシ基、ベンジル基などのアラルキル基や任意の2つが共同して環状の炭化水素基を形成する場合の該環状炭化水素基の骨格として、シクロヘプタトリエン、アリールおよびそれらの縮合環などが挙げられる。化4で表される化合物として

は、好適なものとしてシクロペンタジエン、インデン、アズレン、またはこれらのアルキル、アリール、アラルキル、アルコキシまたはアリールオキシ誘導体などが挙げられる。また、化学式で表される化合物がアルキレン基（その炭素数は通常2～8、好ましくは2～3）を介して結合（架橋）した化合物も好適に用いられる。

【0050】また、炭状炭化水素基を有する有機ケイ素化合物は、下記一般式で表示することができる。

A-SiR<sub>3</sub>

ここで、Aはシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基で例示される前記環状炭化水素基を示し、Rはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、t-ブチル基、ヘキシル基、オクチル基などのアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基などのアルコキシ基；フェニル基などのアリール基；フェノキシ基などのアリールオキシ基；ベンジル基などのアラルキル基で例示されるような、炭素数1～24、好ましくは1～12の炭化水素残基または水素を示し、Lは1≤L≤4、好ましくは1≤L≤3である。

【0051】成分(3)として使用可能な有機環状炭化水素化合物を具体的に示せば、シクロペンタジエン、メチルシクロペンタジエン、エチルシクロペンタジエン、t-ブチルシクロペンタジエン、ヘキシルシクロペンタジエン、オクチルシクロペンタジエン、1, 2-ジメチルシクロペンタジエン、1, 3-ジメチルシクロペンタジエン、1, 2, 4-トリメチルシクロペンタジエン、1, 2, 3, 4-テトラメチルシクロペンタジエン、ペンタメチルシクロペンタジエン、インデン、4-メチル-1-インデン、4, 7-ジメチルインデン、4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデン、シクロヘプタトリエン、メチルシクロヘプタトリエン、シクロオクタテトラエン、メチルシクロオクタテトラエン、アズレン、メチルアズレン、エチルアズレン、フルオレン、メチルフルオレンのような炭素数7～24のシクロポリエン又は置換シクロポリエン。

【0052】モノシクロペンタジエニルシラン、ビスシクロペンタジエニルシラン、トリスシクロペンタジエニルシラン、テトラキスシクロペンタジエニルシラン、モノシクロペンタジエニルモノメチルシラン、モノシクロペンタジエニルモノエチルシラン、モノシクロペンタジエニルジメチルシラン、モノシクロペンタジエニルジエチルシラン、モノシクロペンタジエニルトリメチルシラン、モノシクロペンタジエニルトリエチルシラン、モノシクロペンタジエニルモノメトキシシラン、モノシクロペンタジエニルモノエトキシシラン、モノシクロペンタジエニルモノフェノキシシラン、

【0053】ビスシクロペンタジエニルモノメチルシラン、ビスシクロペンタジエニルモノエチルシラン、ビスシクロペンタジエニルジメチルシラン、ビスシクロペン

タジエニルジエチルシラン、ビスシクロペンタジエニルメチルエチルシラン、ビスシクロペンタジエニルジプロピルシラン、ビスシクロペンタジエニルエチルプロピルシラン、ビスシクロペンタジエニルジフェニルシラン、ビスシクロペンタジエニルフェニルメチルシラン、ビスシクロペンタジエニルモノメトキシシラン、ビスシクロペンタジエニルモノエトキシシラン、トリスシクロペンタジエニルモノメチルシラン、トリスシクロペンタジエニルモノエチルシラン、トリスシクロペンタジエニルモノエトキシシラン、3-メチルシクロペンタジエニルシラン、ビス3-メチルシクロペンタジエニルシラン、3-メチルシクロペンタジエニルメチルシラン、1, 2-ジメチルシクロペンタジエニルシラン、1, 3-ジメチルシクロペンタジエニルシラン、1, 2, 4-トリメチルシクロペンタジエニルシラン、1, 2, 3, 4-テトラメチルシクロペンタジエニルシラン、ペンタメチルシクロペンタジエニルシラン、

【0054】モノインデニルシラン、ビスインデニルシラン、トリスインデニルシラン、テトラキスインデニルシラン、モノインデニルモノメチルシラン、モノインデニルモノエチルシラン、モノインデニルジメチルシラン、モノインデニルジエチルシラン、モノインデニルトリメチルシラン、モノインデニルトリエチルシラン、モノインデニルモノメトキシシラン、モノインデニルモノエトキシシラン、モノインデニルモノフェノキシシラン、ビスインデニルモノメチルシラン、ビスインデニルモノエチルシラン、ビスインデニルジメチルシラン、ビスインデニルジエチルシラン、ビスインデニルメチルエチルシラン、ビスインデニルジプロピルシラン、ビスインデニルジフェニルシラン、ビスインデニルフェニルメチルシラン、ビスインデニルモノメトキシシラン、ビスインデニルモノエトキシシラン、

【0055】トリスインデニルモノメチルシラン、トリスインデニルモノエチルシラン、トリスインデニルモノメトキシシラン、トリスインデニルモノエトキシシラン、3-メチルインデニルシラン、ビス3-メチルインデニルシラン、3-メチルインデニルメチルシラン、1, 2-ジメチルインデニルシラン、1, 3-ジメチルインデニルシラン、1, 2, 4-トリメチルインデニルシラン、1, 2, 3, 4-テトラメチルインデニルシラン、ペンタメチルインデニルシラン等がある。

【0056】また、上記した各化合物のいずれかが、アルキレン基（その炭素数は通常2～8、好ましくは2～3）を介して結合した化合物も、本発明の成分(3)として使用できる。例えば、ビスインデニルエタン、ビス(4, 5, 6, 7-テトラヒドロ-1-インデニル)エタン、1, 3-プロパンジニルビスインデン、1, 3-プロパンジニルビス(4, 5, 6, 7-テトラハイド

ロ) インデン、プロピレンビス(1-インデン)、イソプロピル(1-インデニル)シクロペンタジエン、ジフェニルメチレン(9-フルオレニル)シクロペンタジエン、イソプロピルシクロペンタジエニル-1-フルオレニルイソプロピルビスシクロペンタジエンなどは、いずれも本発明の成分(3)として使用可能な化合物である。もちろん2種以上の化合物を組み合わせ用いることもできる。

【0057】成分(4)としては、オキソ酸および/またはオキソ酸塩が使用される。本発明におけるオキソ酸およびオキソ酸塩は、P, Si, B, As, Se, S, N, Te, Co, I, Cl, Mn, Cr, Zn, Fe, W, Mo, V, Nb, Ta等に例示される金属または非金属に酸素が配位した基を有する酸およびその塩をいうが、金属に酸素原子の代わりにOHやO<sub>2</sub>基が配位した基を有する酸およびその塩やこれらの酸が縮合した形態のポリ酸およびその塩も包含するものとし、また、その酸化状態として一般(標準)的な酸化数のもの(標準酸)や標準より酸化数の大きい酸(過酸類)、標準より酸化数の小さい酸(亜酸類)をも包含するものである。

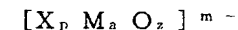
また、結晶水、配位水、格子水、構造水、吸着水などと呼ばれる水を含んでいるものも包含するものである。

【0058】成分(4)として、好適な具体例としては、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、ケイ酸、ホウ酸、ヒ酸、亜ヒ酸、セレン酸、硫酸、硝酸、亜硝酸、ヨウ素酸、過ヨウ素酸、次亜ヨウ素酸、塩酸、過塩素酸、亜塩素酸、次亜塩素酸、マンガン酸、過マンガン酸、クロム酸、タングステン酸、モリブデン酸、バナジン酸、ヘキサヒドロオクソアンチモン酸が挙げられ、好ましくは、リン酸、過ヨウ素酸、タングステン酸、モリブデン酸が挙げられる。また、オキソ酸の塩も使用され、係る塩におけるカウンターカチオンとしては、ナトリウム、カリウム、セシウム等に例示されるアルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、テトラブチルアンモニウム等の4級アンモニウムイオン、銀、パラジウムなどが挙げられ、オキソ酸塩の具体例としては、Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, NaIO<sub>4</sub>, KIO<sub>4</sub>, NaClO<sub>4</sub>, KClO<sub>4</sub>, AgClO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>などが挙げられる。

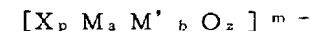
【0059】また、成分(4)としては、上記の化合物の他にヘテロポリ酸および/またはヘテロポリ酸塩も使用される。ヘテロポリ酸とは配位金属原子とヘテロ原子の酸化物をいい、ヘテロポリ酸塩とはかかるヘテロポリ酸の塩をいい、さらにそれらが結晶水や構造水を含む場合および含まない場合の両方を包含するものである。本発明のヘテロポリ酸またはその塩の骨格構造は特に限定されるものではなく、ケギン構造、ドーソン構造、アンダーソン構造などのいずれの骨格構造を有するヘテロポリ酸またはその塩も使用できるが、ケギン構造を有するものが望ましい。なお、ヘテロポリ酸またはその塩が結

晶水、配位水、格子水、吸着水、構造水などの水を有する場合、その含有量は特に限定されないが、通常ヘテロポリ酸またはその塩1モル当たり水を1000モル以下程度、好ましくは100モル以下、さらに好ましくは1~50モルが望ましい。

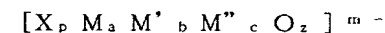
【0060】本発明で用いるヘテロポリ酸またはヘテロポリ酸塩において、そのアニオンであるヘテロポリアニオンは、ヘテロ原子Xを含有する下式で表される。



10 式中、ヘテロ原子Xは、P, Si, B, Ge, As, Se, Te, Co, I, Mn, Cu, Zn, Cr, Fe, からなる群から選ばれる少なくとも1種または2種以上の原子である。中でもP, SiおよびGeの少なくとも1種であることが望ましい。Mは配位子(ポリ酸基部)を示し、W, Mo, V, NbおよびTaからなる群から選ばれる少なくとも1種または2種以上の原子である。pは1以上の整数を表し、その上限は通常4である。aは1以上、通常6以上の整数を表し、その上限は通常18であり、好ましくは12が望ましい。zは1以上、通常18以上の整数を表し、その上限は、通常62であり、好ましくは40が望ましい。mは1以上、通常3以上の整数を表し、その上限はヘテロ原子や配位子の種類により異なるが、通常15程度、好ましくは7が望ましい。なお、前述のとおりMとしては2種以上の配位子を用いてもよく、2種の場合以下の一般式、



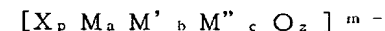
また、3種の場合以下の一般式により表すことができる。



30 (式中、M'およびM''は前記Mにて表される原子と各々同様であるが、M, M'およびM''はいずれも異なる原子を示し、bおよびcは1以上の整数を示し、a+bまたはa+b+cの上限は、通常18であり、好ましくは12が望ましく、z, mは前式と同様である)

【0061】本発明で用いるヘテロポリ酸としては、中でも係る配位子として、W, MoおよびVの少なくとも1種以上含むものが望ましく、これらは単独でもMoとV, MoとW, WとVあるいはW, MoおよびVの3種とも含んでいる混合配位のいずれでもよい。

【0062】さらに詳しくは、W, MoまたはVを含有する好適なヘテロポリアニオンとしては、



50 式中、ヘテロ原子Xは、P, Si, B, Ge, As, Se, Te, Co, I, Mn, Cu, Zn, Cr, Fe, Alからなる群から選ばれる少なくとも1種または2種以上の原子であり、MはW, MoまたはVを表し、M'およびM''は各々配位子(ポリ酸基部)を示し、MがWの場合はMo, V, NbおよびTaから、MがVの場合はMo, W, NbおよびTaから、MがMoの場合はV, W, NbおよびTaから各々なる群から選ばれる原

子を表す。pは1以上の整数を表し、その上限は通常4である。aは1以上、通常6以上の整数を表し、その上限は通常18であり、好ましくは12が望ましい。bおよびcは各々0または1以上の整数を表し、bまたはcが1以上の場合、 $a+b+c$ は2以上、通常6以上の整数を表し、その上限は通常18であり、好ましくは12が望ましい。zは1以上、通常18以上の整数を表し、その上限は、通常62であり、好ましくは40が望ましい。mは1以上、通常3以上の整数を表し、その上限はヘテロ原子や配位子の種類により異なるが、通常10、好ましくは7が望ましい。

【0063】かかるヘテロポリアニオンを有するヘテロポリ酸としては、具体的には $H_3PW_{12}O_{40}$ 、 $H_4SiW_{12}O_{40}$ 、 $H_4GeW_{12}O_{40}$ 、 $H_5BW_{12}O_{40}$ 、 $H_3PW_{11}MoO_{40}$ 、 $H_3PW_{10}Mo_2O_{40}$ 、 $H_4SiW_{11}MoO_{40}$ 、 $H_4SiW_{10}Mo_2O_{40}$ 、 $H_3PMo_{12}O_{40}$ 、 $H_4SiMo_{12}O_{40}$ 、 $H_6P_2W_{18}O_{62}$ 、 $H_6P_2Mo_{18}O_{62}$ 、 $H_7SiW_{18}O_{62}$ 、 $H_7SiMo_{18}O_{62}$ 、 $H_3PMo_6W_6O_{40}$ 、 $H_5PMo_{10}V_2O_{40}$ 、 $H_4PW_{11}VO_{40}$ 、 $H_5PMo_5W_5V_2O_{40}$ 、 $H_4SiMo_{12}O_{40}$ 、 $H_4SiMo_6W_6O_{40}$ 、 $H_6SiMo_{10}V_2O_{40}$ 、 $H_5SiW_{11}VO_{40}$ 、 $H_6SiMo_5W_5V_2O_{40}$ 、などが好適なものとして挙げられる。これらは、単独でも混合物でも使用できる。

【0064】また、本発明においては、前記のとおり、ヘテロポリ酸の酸型だけでなく、1種あるいは2種以上の陽イオン（カウンターカチオン）との塩を形成したヘテロポリ酸塩を用いることもできる。

【0065】この場合、係る陽イオンとしては、ナトリウム、カリウム、セシウム等に例示されるアルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、テトラブチルアンモニウム等の4級アンモニウムイオン、銀、パラジウムなどの金属等のカチオンが挙げられる。また、ヘテロポリ酸塩の場合、ヘテロポリ酸と陽イオンとの比は特に限定されない。

【0066】ヘテロポリ酸塩として好適なものとしては、具体的には $Na_3PW_{12}O_{40}$ 、 $Na_4SiW_{12}O_{40}$ 、 $K_3PW_{12}O_{40}$ 、 $K_4SiW_{12}O_{40}$ 、 $CS_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$ などが具体的に挙げられる。もちろんこれらは、単独でも混合物でも使用できる。また、ヘテロポリ酸とヘテロポリ酸塩を併用して用いることもできる。

【0067】またヘテロポリ酸のほかにイソポリ酸および／またはその塩も使用することができる。例としては、 $H_6Mo_7O_{24}$ 、 $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ 、 $Na_6Mo_7O_{24}$ 、 $H_4Mo_8O_{26}$ 、 $(NH_4)_4Mo_8O_{26}$ 、 $Na_4Mo_8O_{26}$ 、 $H_5W_{12}O_{40}$ 、 $(NH_4)_8W_{12}O_{40}$ 、 $Na_8W_{12}O_{40}$ 、 $H_6$

$W_6O_{21}$ 、 $(NH_4)_6W_6O_{21}$ 、 $Na_6W_6O_{21}$ 、 $H_{10}W_{12}O_{41}$ 、 $(NH_4)_{10}W_{12}O_{41}$ 、 $Na_{10}W_{12}O_{41}$ 、 $H_6W_{12}O_{39}$ 、 $(NH_4)_6W_{12}O_{39}$ 、 $Na_6W_{12}O_{39}$ などがあげられる。成分(4)としてはこれらの中でも $H_2WO_4$ 、 $H_2MoO_4$ 、 $H_3PW_2O_4$ 、 $H_4SiW_{12}O_{40}$ 、 $H_3PMo_{12}O_{40}$ 、 $H_4SiMo_{12}O_{40}$ が好ましく使用される。

【0068】本発明の触媒は前述のとおり、少なくとも成分(1)、成分(2)、成分(3)及び成分(4)からなる成分を相互に接触させることにより得られるが、本発明の目的を損なわない限りさらなる触媒成分を接触させることができる。かかる触媒成分としては、例えば、以下に述べる変性有機アルミニウム化合物（成分(5)）が挙げられる。この有機アルミニウム化合物を併用し、成分(1)～(5)からなる成分を相互に接触させることにより得られる触媒により本発明の効果をさらに高めることができる。

【0069】本発明において使用される係る変性有機アルミニウム化合物は、分子中に通常1～100、好ましくは1～50個の $Al-O-Al$ 結合を含有する。また、変性有機アルミニウム化合物は線状でも環状でもいずれでもよい。このような変性有機アルミニウム化合物は、通常有機アルミニウム化合物と水とに反応することにより得られる。有機アルミニウムと水との反応は、通常不活性化炭化水素中で行われる。不活性化炭化水素としてはペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素及び芳香族炭化水素が使用できるが、脂肪族炭化水素又は芳香族炭化水素を使用することが好ましい。

【0070】変性有機アルミニウム化合物の調製に用いる有機アルミニウム化合物は、一般式 $R_eAlX_3-e$ （式中、Rは炭素数1～18、好ましくは1～12のアルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基等の炭化水素基、Xは水素原子又はハロゲン原子を示し、eは $1 \leq e \leq 3$ の整数を示す）で表される化合物がいずれも使用可能であるが、好ましくはトリアルキルアルミニウムが使用される。トリアルキルアルミニウムのアルキル基は、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基等のいずれでも差し支えないが、メチル基であることが特に好ましい。

【0071】水と有機アルミニウム化合物との反応比（水/Alモル比）は、 $0.25/1 \sim 1.2/1$ 、特に、 $0.5/1 \sim 1/1$ であることが好ましく、反応温度は通常 $-70 \sim 100^\circ C$ 、好ましくは $-20 \sim 20^\circ C$ の範囲にある。反応時間は通常5分～24時間、好ましくは10分～5時間の範囲で選ばれる。反応に要する水

としては、所謂水が使用できる外、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物等に含まれる結晶水や反応系中に水が生成する成分も利用することもできる。なお、これらの変性有機アルミニウム化合物のうち、アルキルアルミニウムと水とを反応させて得られるものは通常アルミノキサンと呼ばれ、特にメチルアルミノキサン（もしくはメチルアルミノキサンから実質的になるもの）が好適である。もちろん本発明において2種以上の変性有機アルミニウム化合物を組み合わせて用いることもまた可能である。

【0072】本発明の触媒は上記した少なくとも成分（1）～（4）または所望により成分（5）を加えた成分を相互に接触させることにより得られるが、係る触媒もしくは触媒構成成分の一部を各種担体に担持させて使用することもできる。

【0073】次に本発明の触媒の製造方法について述べる。本発明の触媒は上記した少なくとも成分（1）～（4）または所望により成分（5）をさらに加えた成分を相互に接触させることにより得られるが、これらの成分の接触順序は特に限定されない。例えば以下のような方法で各成分を接触させて本発明の触媒成分を得ることができる。

- 【0074】1. （1）に（2）を加え、さらに（3）、さらに（4）を加える方法。  
 2. （1）に（2）を加え、さらに（4）、さらに（3）を加える方法。  
 3. （1）に（3）を加え、さらに（2）、さらに（4）を加える方法。  
 4. （1）に（3）を加え、さらに（4）、さらに（2）を加える方法。  
 5. （1）に（4）を加え、さらに（2）、さらに（3）を加える方法。  
 6. （1）に（4）を加え、さらに（3）、さらに（2）を加える方法。  
 7. （2）に（1）を加え、さらに（3）、さらに（4）を加える方法。  
 8. （2）に（1）を加え、さらに（4）、さらに（3）を加える方法。  
 9. （2）に（3）を加え、さらに（1）、さらに（4）を加える方法。  
 10. （2）に（3）を加え、さらに（4）、さらに（1）を加える方法。  
 11. （2）に（4）を加え、さらに（1）、さらに（3）を加える方法。  
 12. （2）に（4）を加え、さらに（3）、さらに（1）を加える方法。  
 13. （3）に（1）を加え、さらに（2）、さらに（4）を加える方法。  
 14. （3）に（1）を加え、さらに（4）、さらに（2）を加える方法。

15. （3）に（2）を加え、さらに（1）、さらに（4）を加える方法。  
 16. （3）に（2）を加え、さらに（4）、さらに（1）を加える方法。  
 17. （3）に（4）を加え、さらに（1）、さらに（2）を加える方法。  
 18. （3）に（4）を加え、さらに（2）、さらに（1）を加える方法。  
 19. （4）に（1）を加え、さらに（2）、さらに（3）を加える方法。  
 20. （4）に（1）を加え、さらに（3）、さらに（2）を加える方法。  
 21. （4）に（2）を加え、さらに（1）、さらに（3）を加える方法。  
 22. （4）に（2）を加え、さらに（3）、さらに（1）を加える方法。  
 23. （4）に（3）を加え、さらに（1）、さらに（2）を加える方法。  
 24. （4）に（3）を加え、さらに（2）、さらに（1）を加える方法。  
 などが挙げられる。また各成分を分割して加えることもでき、例えば  
 25. （4）に（2）を加え、さらに（1）、（2）、（3）を加える方法  
 26. （2）に（4）を加え、さらに（1）、（2）、（3）を加える方法  
 なども有効である。また予め数成分を接触しておいたもの同士を接触することもでき、例えば、  
 27. （4）に（1）、（2）、（3）の接触物（この接触順序は任意）を加える方法  
 28. （4）に（2）を加え、さらに（1）、（2）、（3）の接触物（この接触順序は任意）を加える方法  
 29. （4）に（2）を加え、さらに（1）、（3）の接触物（この接触順序は任意）を加える方法  
 30. （2）に（4）を加え、さらに（1）、（2）、（3）の接触物（この接触順序は任意）を加える方法  
 なども有効である。  
 【0075】また、成分（5）を併用する場合の接触方法としては、前記1～29の接触方法において任意の接触段階で成分（5）を加えることができる。具体的には、  
 31. （5）に（4）を加え、（1）、（2）、（3）の接触物（この接触順序は任意）を加える方法  
 32. （4）に（5）を加え、（1）、（2）、（3）の接触物（この接触順序は任意）を加える方法  
 33. （5）に（4）、次に（2）を加え、さらに（1）、（2）、（3）の接触物（この接触順序は任意）を加える方法  
 34. （5）に（2）、次に（4）を加え、さらに（1）、（2）、（3）の接触物（この接触順序は任



意)を加える方法

35. (4)に(2)、次に(5)を加え、さらに(1)、(2)、(3)の接触物(この接触順序は任意)を加える方法

36. (4)に(5)、次に(2)を加え、さらに(1)、(2)、(3)の接触物(この接触順序は任意)を加える方法

37. (2)に(5)、次に(4)を加え、さらに(1)、(2)、(3)の接触物(この接触順序は任意)を加える方法

38. (2)に(4)、次に(5)を加え、さらに(1)、(2)、(3)の接触物(この接触順序は任意)を加える方法

などが好適なものとして挙げられる。これらの中でも10、11、18、22~38の方法が好ましい。

【0076】これらの成分(1)~(4)、または成分(1)~(5)の接触方法は、特に限定されないが、各成分をヘプタン、ヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの不活性炭化水素溶媒の存在下、通常-100℃~200℃、好ましくは-50℃~100℃の温度にて、10分~50時間、好ましくは30分~24時間接触させる方法が採用できる。

【0077】これらの成分の使用割合は、成分(1)1モルに対して、成分(2)を0.01~1,000モル、好ましくは0.1~100モル、さらに好ましくは0.5~50モル、成分(3)を0.01~1,000モル、好ましくは0.1~100モル、さらに好ましくは0.5~50モル、成分(4)を0.001~1000モル、好ましくは0.001~100モル、さらに好ましくは0.01~50モル、さらに特に好ましくは0.05~30モルにて調製することが望ましい。

【0078】また、成分(5)を併用する場合は、成分(1)1モルに対して成分(5)を0.1~1,000モル、好ましくは0.5~500モル、さらに好ましくは1~100モルの割合で調製するのが好ましい。

【0079】不活性炭化水素溶媒中にて各成分を接触させる場合、生成触媒は、全接触反応終了後、スラリー等の溶液状態にてそのまま重合に供してもよいし、また、もし可能であれば、析出、乾燥などの手段により、固体触媒として一旦取り出した後、重合に用いてもよい。もちろん、各成分の接触反応は複数回行ってもよい。本発明において、成分(1)~(4)さらに所望により成分(5)からなる成分の好適な組み合わせの例として以下の組み合わせが挙げられる。

【0080】本発明において成分(1)から(4)、所望により(5)を用いる場合の好適な組み合わせの一つとして次の組み合わせが挙げられる。

A. 成分(1)のうちテトラメチルジルコニウム、テトラブトキシジルコニウムなどのテトラアルコキシジルコニウム化合物、成分(2)のうちトリエチルアルミニウ

ム、トリアソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム化合物、成分(3)のうちインデン、メチルインデンなどのインデン誘導体；シクロペンタジエン、メチルシクロペンタジエン、ジメチルシクロペンタジエンなどのシクロペンタジエン誘導体、成分(4)のうちタングステン酸、モリブデン酸、リンタングステン酸、ケイタングステン酸、リンモリブデン酸、ケイモリブデン酸、成分(5)のうちメチルアルミノキサン。

10 【0081】B. 成分(1)のうちテトラプロポキシジルコニウム、テトラブトキシジルコニウムなどのテトラアルコキシジルコニウム化合物、成分(2)のうちジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのアルキルアルミニウムハイドライド化合物、成分(3)のうちインデン、メチルインデンなどのインデン誘導体；シクロペンタジエン、メチルシクロペンタジエン、ジメチルシクロペンタジエンなどのシクロペンタジエン誘導体、成分(4)のうちリンタングステン酸、ケイタングステン酸、リンモリブデン酸、ケイモリブデン酸。

20 【0082】C. 成分(1)のうちテトラプロポキシジルコニウム、テトラブトキシジルコニウムなどのテトラアルコキシジルコニウム化合物、成分(2)のうちトリエチルアルミニウム、トリアソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム化合物、成分(3)のうちインデン、メチルインデンなどのインデン誘導体；シクロペンタジエン、メチルシクロペンタジエン、ジメチルシクロペンタジエンなどのシクロペンタジエン誘導体、成分(4)のうちリンタングステン酸、ケイタングステン酸、リンモリブデン酸、ケイモリブデン酸。

30 【0083】D. 成分(1)のうちテトラプロポキシジルコニウム、テトラブトキシジルコニウムなどのテトラアルコキシジルコニウム化合物、成分(2)のうちジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのアルキルアルミニウムハイドライド化合物、成分(3)のうちインデン、メチルインデンなどのインデン誘導体；シクロペンタジエン、メチルシクロペンタジエン、ジメチルシクロペンタジエンなどのシクロペンタジエン誘導体、成分(4)のうちタングステン酸、モリブデン酸、リンタングステン酸、ケイタングステン酸、リンモリブデン酸、ケイモリブデン酸、成分(5)のうちメチルアルミノキサン。

40 【0084】E. 成分(1)のうちテトラプロポキシジルコニウム、テトラブトキシジルコニウムなどのテトラアルコキシジルコニウム化合物、成分(2)のうちトリエチルアルミニウム、トリアソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム化合物、成分(3)のうちビスインデニルエタンまたはシクロペンタジエニルフルオレニルイソプロパンのよ

うなインデン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、フルオレン誘導体がアルキレン基を介して結合した化合物あるいはジメチルシリルビスシクロペンタジエンなどの前記一般式  $A_L SiR_4 - L$  で表される化合物、成分 (4) のうちタングステン酸、モリブデン酸、リンタングステン酸、ケイタングステン酸、リンモリブデン酸、ケイモリブデン酸及び成分 (5) のうちメチルアルミノキサン。

【0085】 F. 成分 (1) のうちテトラプロポキシジルコニウム、テトラプトキシジルコニウムなどのテトラアルコキシジルコニウム化合物、成分 (2) のうちジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのアルキルアルミニウムハイドライド化合物、成分 (3) のうちビスインデニルエタンまたはシクロペンタジエニルフルオレニルイソプロパンのようなインデン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、フルオレン誘導体がアルキレン基を介して結合した化合物あるいはジメチルシリルビスシクロペンタジエンなどの前記一般式  $A_L SiR_4 - L$  で表される化合物、成分 (4) のうちリンタングステン酸、ケイタングステン酸、リンモリブデン酸、ケイモリブデン酸。

G. 成分 (1) のうちテトラプロポキシジルコニウム、テトラプトキシジルコニウムなどのテトラアルコキシジルコニウム化合物、成分 (2) のうちトリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム化合物、成分 (3) のうちビスインデニルエタンまたはシクロペンタジエニルフルオレニルイソプロパンのようなインデン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、フルオレン誘導体がアルキレン基を介して結合した化合物あるいはジメチルシリルビスシクロペンタジエンなどの前記一般式  $A_L SiR_4 - L$  で表される化合物、成分 (4) のうちリンタングステン酸、ケイタングステン酸、リンモリブデン酸、ケイモリブデン酸。

H. 成分 (1) のうちテトラプロポキシジルコニウム、テトラプトキシジルコニウムなどのテトラアルコキシジルコニウム化合物、成分 (2) のうちジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのアルキルアルミニウムハイドライド化合物、成分 (3) のうちビスインデニルエタンまたはシクロペンタジエニルフルオレニルイソプロパンのようなインデン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、フルオレン誘導体がアルキレン基を介して結合した化合物あるいはジメチルシリルビスシクロペンタジエンなどの前記一般式  $A_L SiR_4 - L$  で表される化合物、成分 (4) のうちタングステン酸、モリブデン酸、リンタングステン酸、ケイタングステン酸、リンモリブデン酸、ケイモリブデン酸及び成分 (5) のうちメチルアルミノキサン。かくして本発明の触媒が得られる。

【0086】 また、本発明においては、かかる触媒の存

在下オレフィン類を重合また共重合体させることによりオレフィン類重合体または共重合体を製造できる。

【0087】 本発明における重合反応は、前記のとおり製造された触媒を重合系中に供給することに加え、前記成分 (1) ~ (4) 所望によりさらに成分 (5) の一部を接触することにより得られる触媒成分と残りの触媒成分を重合系中で実質的に接触させる場合も好適に行われる。重合系中で実質的に接触させる場合としては、成分 (1) ~ (3) を相互に接触させることにより触媒成分を調製し、重合系中に成分 (4) (所望によりさらに成分 (5)) と実質的に接触させる方法や、成分 (1) ~ (4) を相互に接触させることにより触媒成分を調製し、重合系中に成分 (5) を実質的に接触させる方法などが挙げられる。また別の触媒供給の態様としては、前記により得られた触媒を重合系中に導入し、さらに重合系中に成分 (4) (所望によりさらに成分 (5)) を追加導入する方法などが挙げられる。

【0088】 成分 (5) を重合系中において併用する場合にいずれにしても、触媒成分と変性有機アルミニウム化合物との使用割合は、触媒成分中の遷移金属に対する変性有機アルミニウム化合物中のアルミニウムの原子比が、100、000以下、通常0.1~100、000、好ましくは0.55~1、000の範囲になるよう選ばれる。

【0089】 本発明の触媒により重合されるオレフィン類としては、 $\alpha$ -オレフィン類、環状オレフィン類、ジエン類、トリエン類及びスチレン類似体が挙げられる。 $\alpha$ -オレフィン類には、炭素数2~12、好ましくは2~8のものが包含され、具体的には、エチレン、プロピレン、ブテン-1、ヘキセン-1、4-メチルペンテン-1等が例示される。 $\alpha$ -オレフィン類は、本発明の触媒成分を使用して単独重合させることができる他、2種類以上の $\alpha$ -オレフィンを共重合させることも可能であり、その共重合は交互共重合、ランダム共重合、ブロック共重合のいずれであっても差し支えない。

【0090】  $\alpha$ -オレフィン類の共重合には、エチレンとプロピレン、エチレンとブテン-1、エチレンとヘキセン-1、エチレンと4-メチルペンテン-1のように、エチレンと炭素数3~12、好ましくは3~8の $\alpha$ -オレフィンとを共重合する場合、プロピレンとブテン-1、プロピレンと4-メチルペンテン-1、プロピレンと4-メチルブテン-1、プロピレンとヘキセン-1、プロピレンとオクテン-1のように、プロピレンと炭素数3~12、好ましくは3~8の $\alpha$ -オレフィンとを共重合する場合が含まれる。エチレン又はプロピレンと他の $\alpha$ -オレフィンとを共重合させる場合、当該他の $\alpha$ -オレフィンの量は全モノマーの90モル%以下の範囲で任意に選ぶことができるが、一般的には、エチレン共重合体にあつては、40モル%以下、好ましくは30モル%以下、さらに好ましくは20モル%以下であり、

プロピレン共重合体にあつては、1～90モル%、好ましくは5～90モル%、さらに好ましくは10～70モル%の範囲で選ばれる。

【0091】環状オレフィンとしては、炭素数3～24、好ましくは3～18のものが本発明で使用可能であり、これには例えば、シクロペンテン、シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、3-メチルシクロヘキセン、シクロオクテン、シクロデセン、シクロドデセン、テトラシクロデセン、オクタシクロデセン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、5-エチル-2-ノルボルネン、5-イソブチル-2-ノルボルネン、5, 6-ジメチル-2-ノルボルネン、5, 5, 6-トリメチル-2-ノルボルネンなどが包含される。環状オレフィンは前記の $\alpha$ -オレフィンと共重合せしめるのが通例であるが、その場合、環状オレフィンの量は共重合体の50モル%以下、通常は1～50モル%、好ましくは2～50モル%の範囲にある。

【0092】本発明で使用可能なジエン類及びトリエン類は、炭素数4～26、好ましくは6～26のポリエンである。具体的には、ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、1, 4-ペンタジエン、1, 3-ヘキサジエン、1, 4-ヘキサジエン、1, 5-ヘキサジエン、1, 3-シクロヘキサジエン、1, 4-シクロヘキサジエン、1, 9-デカジエン、1, 13-テトラデカジエン、2, 6-ジメチル-1, 5-ヘプタジエン、2-メチル-2, 7-オクタジエン、2, 7-ジメチル-2, 6-オクタジエン、2, 3-ジメチルブタジエン、エチリデンノルボルネン、ジシクロペンタジエン、イソブレン、1, 3, 7-オクタトリエン、1, 5, 9-デカトリエンなどが例示される。本発明で鎖式ジエン又はトリエンを使用する場合、通常は上記した $\alpha$ -オレフィンと共重合させるのが通例であるが、その共重合体中のジエン及び/又はトリエンの含有量は、一般に、0.1～50モル%、好ましくは0.2～10モル%の範囲にある。

【0093】本発明で使用可能なスチレン類似体は、スチレン及びスチレン誘導体であつて、その誘導体としては、 $t$ -ブチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $p$ -メチルスチレン、ジビニルベンゼン、1, 1-ジフェニルエチレン、 $N$ ,  $N$ -ジメチル- $p$ -アミノエチルスチレン、 $N$ ,  $N$ -ジエチル- $p$ -アミノエチルスチレンなどを例示することができる。

【0094】本発明の触媒は、オレフィン類の単独重合体又は共重合体に、極性モノマーをさらに重合させて単独重合体又は共重合体を改質する場合にも好適に使用できる。極性モノマーとしては、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸モノメチル、フマル酸ジエチル、イタコン酸ジメチルなどで例示される不飽和カルボン酸エステルを挙げることができる。改質された共重合体の極性モノマー含有量は、通常0.1

～10モル%、好ましくは0.2～2モル%の範囲にある。

【0095】重合反応は前記した触媒とさらに所望によりプロモーター成分の存在下、スラリー重合、溶液重合、又は気相重合にて行うことができる。特にスラリー重合又は気相重合が好ましく、実質的に酸素、水等を断った状態で、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環族炭化水素等から選ばれる不活性炭化水素溶媒の存在下または不存在下で、オレフィンを重合させる。この時の重合条件は温度20～200℃、好ましくは50～100℃、圧力常圧～70kg/cm<sup>2</sup>G、好ましくは常圧～20kg/cm<sup>2</sup>Gの範囲にあり、重合時間としては5分～10時間、好ましくは5分～5時間が採用されるのが普通である。

【0096】生成重合体の分子量は、重合温度、触媒のモル比等の重合条件を変えることによつてもある程度調節可能であるが、重合反応系に水素を添加することにより効果的に分子量調節を行うことができる。

【0097】また、重合系中に、水分除去を目的とした成分、いわゆるスカベンジを加えても何ら支障無く実施することができる。なお、かかるスカベンジとしては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウムに代表される有機アルミニウム化合物、前記変性有機アルミニウム化合物、分岐アルキルを含有する変性有機アルミニウム化合物、ブチルリチウム等の有機リチウム、ジエチルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ブチルマグネシウムクロリド等の有機マグネシウムが挙げられる。水素濃度、モノマー濃度、重合圧力、重合温度等の重合条件が互いに異なる2段階以上の多段重合様式にも、支障無く適用することができる。なお、本重合の前に予めオレフィン類を接触させ、予備重合したのち、かかる予備重合触媒の形で本重合に供してもよい。

【0098】本発明の代表的な他の好ましい態様としては

(ア) (1) 一般式  $Me^1 R^1_p (OR^2)_q X^1_{4-p-q}$  で表される化合物 (式中、 $R^1$  および  $R^2$  は個別に炭素数1～24の炭化水素基、 $X$  はハロゲン原子、 $Me$  は  $Zr$ 、 $Ti$  または  $Hf$  を示し、 $p$  および  $q$  はそれぞれ  $0 \leq p \leq 4$ 、 $0 \leq q \leq 4$ 、 $0 \leq p+q \leq 4$  の範囲の整数である)、(2) 以下の一般式1～4により表される化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物、

一般式1:  $Me^2 R^3_m (OR^4)_n X^2_{2-m-n}$

一般式2:  $Me^3 H_a R^5_{3-a}$

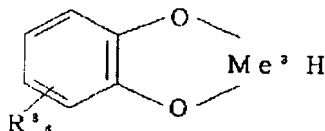
一般式3:  $Me^4 [Me^3 H_b R^6_c (OR^7)]$

1 - b - c ) y

一般式4:

【0099】

【化5】



【0100】(式中、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ は各々炭素数1~24の炭化水素基であり、同一でも異なってもよく、 $Me^2$ は周期律表第1族、第2族、第12族または第13族元素、 $Me^3$ は周期律表第13族元素、 $Me^4$ は周期律表第1族、第2族又は第12族元素を表し、 $Z$ は $Me^2$ の価数を示し、 $y$ は $Me^4$ の価数を示し、 $m$ 、 $n$ 、 $a$ 、 $b$ 、 $c$ および $d$ は、各々 $0 \leq m \leq z$ 、 $0 \leq n \leq z$ でしかも $0 \leq m+n \leq z$ を満たす整数、 $0 \leq a \leq 3$ 、 $1 \leq b \leq 4$ 、 $0 \leq c \leq 3$ でしかも $1 \leq b+c \leq 4$ を満たす整数、 $0 \leq d \leq 4$ を満たす)

(3) 環状で共役二重結合を2個以上持つ有機化合物、

(4) オキソ酸および/またはオキソ酸塩、および

(5) Al-O-Al結合を含む変性有機アルミニウム化合物を相互に接触させることにより得られるオレフィン類重合用触媒。

【0101】(イ) 請求項1または上記(ア)の触媒の存在下、オレフィン類を重合または共重合することを特徴とするオレフィン類重合体又は共重合体の方法。などが挙げられる。

【0102】

【実施例】以下に本発明を実施例及び比較例によって具体的に説明するが、それに先立ち実施例及び比較例で使用する変性有機アルミニウム化合物と触媒成分の調製について説明する。

【0103】変性有機アルミニウム化合物(メチルアルミノキサン)の調製

硫酸銅5水塩13gを容量300mlの電磁誘導攪拌機付き三つ口フラスコに入れ、トルエン50mlで懸濁させた。次いで濃度1mmol/mlのトリメチルアルミニウムの溶液150mlを、0℃の温度条件下に、前記の懸濁液に2時間かけて滴下し、滴下終了後25℃に昇温し、その温度で24時間反応させた。しかる後、反応物を濾過し、反応生成物を含有する液中のトルエンを除去して白色結晶状メチルアルモキサン(MAO)4gを得た。

【0104】また、実施例及び比較例で得られた重合体の物性は、次の方法で評価した。

メルトフローレート(MFR)

ASTM D 1238-57T 190℃、2.16kg荷重に基づき測定した。

密度

(18)

34

ASTM D 1505-68に準拠して測定した。

示差熱走査熱量計(DSC)による融点測定

セイコー電子(株)製のDSC-20型融点測定装置を使用し、180℃で5mgのサンプルを3分間保持し、次いで10℃/分で0℃まで冷却し、0℃で10分間保持し、その後10℃/分で昇温することで融点を測定した。

Mw/Mnの測定

ウォーターズ社製150C型GPC装置を使用し、カラム東洋ソーダ製のGMH-6、溶媒O-ジクロロベンゼン、温度135℃、流量1.0ml/分の条件にて測定し、Mw/Mnを求めた。

【0105】実施例1

(1) 触媒の製造

ジルコニウムテトラプロポキシド(0.31g)、インデン(0.9ml)を乾燥したトルエン(36ml)中に室温にて溶解した。別に室温下タングストリン酸(32mg)を乾燥したトルエン(10ml)に懸濁し、トリヘキシルアルミニウム(0.06ml)を加えた。このトルエンスラリー(溶液)に先に調製したジルコニウム-インデン-トルエン溶液0.5mlを加え、室温下30分攪拌し、触媒スラリーを得た。2Lのステンレススチール製誘導攪拌機付オートクレーブを素置換し、乾燥したトルエン300mlを入れ、前記の触媒スラリー全量を加え、次いで1-ブテン2gをエチレン圧で圧入し、エチレンを連続的に導入し、全圧6気圧を維持しつつ60℃で2時間重合を行った。重合終了後トルエンを除去し、エチレン・ブテン-1共重合体を得た。触媒効率は8000g共重合体/gZrであり、共重合体の密度は0.915g/cm<sup>3</sup>、融点は119.6℃、MFRは0.01g/10min以下、Mw/Mnは3.5であった。

【0106】実施例2

ジルコニウムテトラブトキシド(0.24g)、インデン(0.6ml)を乾燥したトルエン(30ml)中に室温にて溶解した。別に室温下ケイタングステン酸(42mg)を乾燥したトルエン(10ml)に懸濁し、トリメチルアルミニウム(0.06ml)を加えた。このトルエンスラリー(溶液)に先に調製したジルコニウム-インデン-トルエン溶液0.5mlを加え、室温下30分攪拌し、触媒スラリーを得た。上記触媒を使用し、実施例1と同様の操作で2時間重合を行い、ポリマー(エチレン・ブテン-1共重合体)を得た。触媒効率は19000g共重合体/gZrであり、共重合体の密度は0.910g/cm<sup>3</sup>、融点は118.6℃、MFRは0.01g/10min以下、Mw/Mnは3.6であった。

【0107】実施例3

ジルコニウムテトラプロポキシド(0.31g)、シクロペンタジエン(0.9ml)およびトリヘキシルアル

35

ミニウム (2.2 ml) を乾燥したトルエン (30 ml) 中に室温にて溶解した。別に室温下リンモリブデン酸 (24 mg) を乾燥したトルエン (10 ml) に懸濁し、トリメチルアルミニウム (0.06 ml) を加えた。このトルエンスラリー (溶液) に先に調製したジルコニウム含有トルエン溶液 0.5 ml を加え、室温下 30 分攪拌し、触媒スラリーを得た。上記触媒を使用し、実施例 1 と同様の操作で 2 時間重合を行い、ポリマー (エチレン・ブテン-1 共重合体) を得た。触媒効率は 22000 g 共重合体/g Zr であり、共重合体の密度は 0.909 g/cm<sup>3</sup>、融点は 117.1℃、MFR は 0.01 g/10 min 以下、Mw/Mn は 2.5 であった。

#### 【0108】実施例 4

ジルコニウムテトラプロポキシド (0.31 g)、シクロペンタジエン (0.9 ml) およびトリヘキシルアルミニウム (2.2 ml) を乾燥したトルエン (30 ml) 中に室温にて溶解した。別に室温下リンモリブデン酸 (48 mg) を乾燥したトルエン (10 ml) に懸濁し、メチルアルミノキサンの 1M トルエン溶液 (0.4 ml) を加えた。このトルエンスラリー (溶液) に先に調製したジルコニウム含トルエン溶液 0.5 ml を加え、室温下 30 分攪拌し、触媒スラリーを得た。上記触媒を使用し、実施例 1 と同様の操作で 2 時間重合を行い、ポリマー (エチレン・ブテン-1 共重合体) を得た。触媒効率は 67000 g 共重合体/g Zr であり、共重合体の密度は 0.920 g/cm<sup>3</sup>、融点は 119.1℃、MFR は 0.01 g/10 min 以下、Mw/Mn は 3.7 であった。

#### 【0109】実施例 5

テトラベンジルジルコニウム (0.24 g)、メチルシクロペンタジエン (0.6 ml) を乾燥したトルエン (30 ml) 中に室温にて溶解した。別に室温下ケイタングステン酸 (42 mg) を乾燥したトルエン (10 ml) に懸濁し、トリメチルアルミニウム (0.06 ml) を加えた。このトルエンスラリーに先に調製したジルコニウム-メチルシクロペンタジエントルエン溶液 0.5 ml を加え、室温下 30 分攪拌し、触媒スラリーを得た。上記触媒を使用し、実施例 1 と同様の操作で 2 時間重合を行い、ポリマー (エチレン・ブテン-1 共重合体) を得た。触媒効率は 17000 g 共重合体/g Zr であり、共重合体の密度は 0.915 g/cm<sup>3</sup>、融点は 119.6℃、MFR は 0.01 g/10 min 以下、Mw/Mn は 3.2 であった。

#### 【0110】実施例 6

四塩化ジルコニウム (0.31 g)、シクロペンタジエン (0.9 ml) およびジイソブチルアルミニウムハイドライド (2.2 ml) を乾燥したトルエン (30 ml) 中に室温にて溶解した。別に室温下リンモリブデン酸 (24 mg) を乾燥したトルエン (10 ml) に懸濁

36

し、トリメチルアルミニウム (0.06 ml) を加えた。このトルエンスラリーに先に調製したジルコニウム含有トルエン溶液 0.5 ml を加え、室温下 30 分攪拌し、触媒スラリーを得た。上記触媒を使用し、実施例 1 と同様の操作で 2 時間重合を行い、ポリマー (エチレン・ブテン-1 共重合体) を得た。触媒効率は 22000 g 共重合体/g Zr であり、共重合体の密度は 0.914 g/cm<sup>3</sup>、融点は 118.1℃、MFR は 0.01 g/10 min 以下、Mw/Mn は 2.7 であった。

#### 10 【0111】実施例 7

チタニウムテトラプロポキシド (0.31 g)、ペンタメチルシクロペンタジエン (0.9 ml) およびカテコールボラン (2.2 ml) を乾燥したトルエン (30 ml) 中に室温にて溶解した。別に室温下リンモリブデン酸 (48 mg) を乾燥したトルエン (10 ml) に懸濁し、メチルアルミノキサンの 1M トルエン溶液 (0.4 ml) を加えた。このトルエンスラリーに先に調製したチタン含有トルエン溶液 0.5 ml を加え、室温下 30 分攪拌し、触媒スラリーを得た。上記触媒を使用し、実施例 1 と同様の操作で 2 時間重合を行い、ポリマー (エチレン・ブテン-1 共重合体) を得た。触媒効率は 10000 g 共重合体/g Ti であり、共重合体の密度は 0.925 g/cm<sup>3</sup>、融点は 118.5℃、MFR は 0.01 g/10 min 以下、Mw/Mn は 3.3 であった。

#### 【0112】実施例 8

30 ハフニウムテトラプロポキシド (0.31 g)、インデン (0.9 ml) を乾燥したトルエン (36 ml) 中に室温にて溶解した。別に室温下タングストリン酸 (32 mg) を乾燥したトルエン (10 ml) に懸濁し、亜鉛ボロハイドライド (0.06 g) を加えた。このトルエンスラリーに先に調製したハフニウム-インデントルエン溶液 0.5 ml を加え、室温下 30 分攪拌し、触媒スラリーを得た。2 L のステンレススチール製誘導攪拌機付オートクレーブを窒素置換し、乾燥したトルエン 300 ml を入れ、前記の触媒スラリー全量を加え、次いで 1-ブテン 2 g をエチレン圧で圧入し、エチレンを連続的に導入し、全圧 6 気圧を維持しつつ 60℃ で 2 時間重合を行った。重合終了後トルエンを除去し、エチレン・ブテン-1 共重合体を得た。触媒効率は 200 g 共重合体/g Hf であり、共重合体の密度は 0.910 g/cm<sup>3</sup>、融点は 120.5℃、MFR は 0.01 g/10 min 以下、Mw/Mn は 4.3 であった。

#### 【0113】実施例 9

ジルコニウムテトラプロポキシド (0.31 g)、1,3-ジメチルシクロペンタジエン (0.9 ml) およびリチウムボロハイドライド (2.2 ml) を乾燥したトルエン (30 ml) 中に室温にて懸濁した。別に室温下リンモリブデン酸 (24 mg) を乾燥したトルエン (10 ml) に懸濁し、メチルアルミノキサンの 1M トルエ

37

ン溶液 (0.4 ml) を加えた。このトルエンスラリーに先に調製したジルコニウム含有トルエンスラリー 0.5 ml を加え、室温下 30 分攪拌し、触媒スラリーを得た。上記触媒を使用し、実施例 1 と同様の操作で 2 時間重合を行い、ポリマー (エチレン・ブテン-1 共重合体) を得た。触媒効率は 17000 g 共重合体/g Zr であり、共重合体の密度は 0.916 g/cm<sup>3</sup>、融点は 118.5℃、MFR は 0.01 g/10 min 以下、Mw/Mn は 3.2 であった。

#### 【0114】実施例 10

ジルコニウムテトラプロポキシド (0.31 g)、シクロペンタジエン (0.9 ml) およびジエチルアルミニウムクロライド (2.2 ml) を乾燥したトルエン (30 ml) 中に室温にて溶解した。別に室温下タングステン酸 (48 mg) を乾燥したトルエン (10 ml) に懸濁し、メチルアルミノキサンの 1M トルエン溶液 (0.4 ml) を加えた。このトルエンスラリーに先に調製したジルコニウム含有トルエン溶液 0.5 ml を加え、室温下 30 分攪拌し、触媒スラリーを得た。上記触媒を使用し、実施例 1 と同様の操作で 2 時間重合を行い、ポリマー (エチレン・ブテン-1 共重合体) を得た。触媒効率は 60000 g 共重合体/g Zr であり、共重合体の密度は 0.913 g/cm<sup>3</sup>、融点は 117.8℃、MFR は 0.01 g/10 min 以下、Mw/Mn は 3.5 であった。

#### 【0115】実施例 11

ジルコニウムテトラプロポキシド (0.31 g)、トリメチルシリルシクロペンタジエン (1.0 ml) およびジブチルマグネシウム (8 mmol) を乾燥したトルエン (30 ml) 中に室温にて溶解した。別に室温下タングステン酸 (48 mg) を乾燥したトルエン (10 ml) に懸濁し、メチルアルミノキサンの 1M トルエン溶液 (0.2 ml) を加えた。このトルエンスラリーに先に調製したジルコニウム含有トルエン溶液 0.5 ml を加え、室温下 30 分攪拌し、触媒スラリーを得た。2 L のステンレススチール製誘導攪拌機付オートクレーブを窒素置換し、乾燥したトルエン 300 ml を入れ、前記の触媒スラリー全量を加え、さらにメチルアルミノキサンの 1M トルエン溶液 (0.2 ml) を加えた。次いで 1-ブテン 2 g をエチレン圧で圧入し、エチレンを連続的に導入し、全圧 6 気圧を維持しつつ 60℃ で 2 時間重合を行った。重合終了後トルエンを除去し、ポリマー (エチレン・ブテン-1 共重合体) を得た。触媒効率は 25000 g 共重合体/g Zr であり、共重合体の密度は 0.920 g/cm<sup>3</sup>、融点は 117.8℃、MFR は 0.01 g/10 min 以下、Mw/Mn は 3.6 であった。

#### 【0116】実施例 12

ジルコニウムテトラプロポキシド (0.31 g)、1,3-ジメチルシクロペンタジエン (0.9 ml)、リチ

38

ウムポロハイドライド (2.2 ml) およびリンタングステン酸ナトリウム (12 mg) を乾燥したトルエン (30 ml) 中に室温にて懸濁した。別に室温下リンモリブデン酸 (12 mg) を乾燥したトルエン (10 ml) に懸濁し、トリメチルアルミニウム (0.06 ml) を加えた。このトルエンスラリーに先に調製したジルコニウム含有トルエンスラリー 0.5 ml を加え、室温下 30 分攪拌し、触媒スラリーを得た。2 L のステンレススチール製誘導攪拌機付オートクレーブを窒素置換し、乾燥したトルエン 300 ml を入れ、前記の触媒スラリー全量を加え、次いで、プロピレンに導入し、プロピレンを連続的に導入し全圧 9 気圧を維持しつつ、60℃ で 2 時間重合を行った。重合終了後トルエンを除去し、プロピレン重合体を得た。触媒効率は 17000 g 重合体/g Zr であり、重量平均分子量 (Mw) は 15000、Mw/Mn は 3.2 であった。

#### 【0117】実施例 13

ジルコニウムテトラプロポキシド (0.31 g)、シクロペンタジエン (0.9 ml) およびトリエトキシルアルミニウム (2.2 ml) を乾燥したトルエン (30 ml) 中に室温にて懸濁した。別に室温下リンモリブデン酸 (48 mg) を乾燥したトルエン (10 ml) に懸濁し、メチルアルミノキサンの 1M トルエン溶液 (0.4 ml) を加えた。このトルエンスラリーに先に調製したジルコニウム含有トルエン溶液 0.5 ml を加え、室温下 30 分攪拌し、触媒スラリーを得た。2 L のステンレススチール製誘導攪拌機付オートクレーブを窒素置換し、乾燥したトルエン 300 ml を入れ、前記の触媒スラリーを全量を加え、次いで、エチレンを導入し、エチレンを連続的に導入し全圧 9 気圧を維持しつつ、60℃ で 2 時間重合を行った。重合終了後トルエンを除去し、エチレン重合体を得た。触媒効率は 30000 g 重合体/g Zr であり、共重合体の密度は 0.9632 g/cm<sup>3</sup>、融点は 135.2℃、MFR は 0.01 g/10 min 以下、Mw/Mn は 3.7 であった。

#### 【0118】実施例 14

チタニウムテトラプロポキシド (0.31 g)、ペンタメチルシクロペンタジエン (0.9 ml) およびカテコールボラン (2.2 ml) を乾燥したトルエン (30 ml) 中に室温にて懸濁した。別に室温下ケイモリブデン酸ナトリウム (48 mg) を乾燥したトルエン (10 ml) に懸濁し、メチルアルミノキサンの 1M トルエン溶液 (0.4 ml) を加えた。このトルエンスラリーに先に調製したチタン含有トルエン溶液 0.5 ml を加え、室温下 30 分攪拌し、触媒スラリーを得た。上記触媒を使用し、実施例 1 と同様の操作で 2 時間重合を行い、ポリマー (エチレン・ブテン-1 共重合体) を得た。触媒効率は 10000 g 共重合体/g Ti であり、共重合体の密度は 0.927 g/cm<sup>3</sup>、融点は 119.1℃、MFR は 0.01 g/10 min 以下、Mw/Mn は

3. 4であった。

【0119】比較例1

実施例1において、タングストリン酸を使用しないことを除いては実施例1と同様に2時間重合反応をおこなった。重合物は得られなかった。

【0120】比較例2

実施例1において、インデンを使用しないことを除いては実施例1と同様に2時間重合反応をおこなった。重合物は得られなかった。

【0121】比較例3

実施例4において、リンモリブデン酸を使用しないことを除いては実施例4と同様に2時間重合反応を行い、ポリマーを得た。触媒効率 $5000\text{ g 共重合体/g Zr}$ であり、共重合体の密度は $0.914\text{ g/cm}^3$ 、融点は $118.1^\circ\text{C}$ 、MFRは $1.4\text{ g/10min}$ 、Mw

/Mnは4.7であった。

【0122】比較例4

実施例7において、モリブデン酸を使用しないことを除いては実施例7と同様に2時間重合反応を行い、ポリマーを得た。触媒効率は $9000\text{ g 共重合体/g Ti}$ であり、共重合体の密度は $0.925\text{ g/cm}^3$ 、融点は $120.1^\circ\text{C}$ 、MFRは $0.5\text{ g/10min}$ 、Mw/Mnは4.8であった。

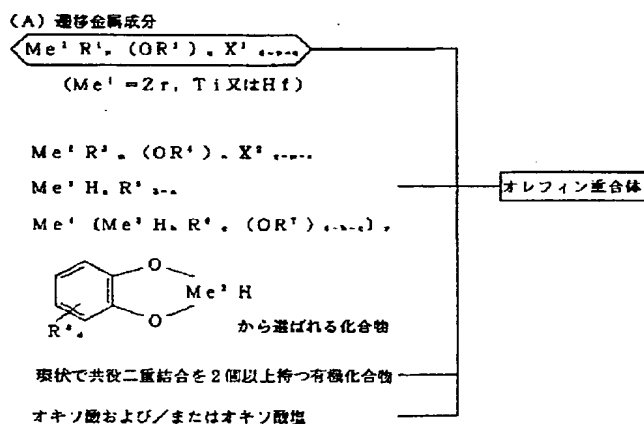
【0123】比較例5

10 実施例8において、タングストリン酸を使用しないことを除いては実施例8と同様に2時間重合反応を行なった。重合物は得られなかった。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の触媒の製造工程を示すフローチャートである。

【図1】



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**